

**Morphologie und Bruchverhalten
von Block- und Multipropfocopolymeren**

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

Dipl.-Ing. Staudinger, Ulrike

geb. am 22.01.1979 in Dresden

Tag der Einreichung: 01.03.2007

Tag der Verteidigung: 24.07.2007

**Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Heinrich
 Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Weidisch
 Prof. Dr. rer. nat. habil. Manfred Stamm**

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. Hartmut Worch

Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens endet nicht mit einem Schlusspunkt, sondern mit Fragezeichen. Ein Plus an Wissen bedeutet ein Plus an Fragestellungen, und jede von ihnen wird immer wieder von neuen Fragestellungen abgelöst.

Hermann Hesse, 1877-1962

Für meinen Vater.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation.....	1
2.	Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Blockcopolymeren und deren Blends.....	5
2.1.	MOLEKULARE ARCHITEKTUREN	5
2.2.	PHASENVERHALTEN IN DIBLÖCKEN	6
2.2.1.	<i>Allgemeine Grundlagen.....</i>	6
2.2.2.	<i>Mikrophasenseparation im SSL.....</i>	10
2.2.3.	<i>Mikrophasenseparation im WSL.....</i>	11
2.3.	PHASENVERHALTEN IN TRIBLOCKCOPOLYMEREN	13
2.4.	MORPHOLOGIE IN MULTIPROPFCOPOLYMEREN	16
2.5.	BLOCKCOPOLYMERBLENDS.....	17
2.6.	MORPHOLOGIE IN STYROL-BUTADIEN-BLOCKCOPOLYMEREN UND DEREN BLENDS.....	20
2.7.	MECHANISCHES VERHALTEN	23
2.7.1.	<i>Spannungs-Dehnungs-Verhalten in amorphen Polymeren.....</i>	23
2.7.2.	<i>Mechanische Eigenschaften und Deformationsmechanismen von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und deren Blends.....</i>	25
2.8.	GRUNDLAGEN DER BRUCHMECHANIK.....	34
2.8.1.	<i>Linear-elastische Bruchmechanik</i>	35
2.8.2.	<i>Fließbruchmechanik.....</i>	36
2.8.3.	<i>Essential work of fracture-Konzept</i>	39
3.	Experimentelle Methoden	43
3.1.	DYNAMISCH MECHANISCHE ANALYSE	43
3.2.	TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM).....	43
3.3.	RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG (SAXS)	44
3.4.	ZUGVERSUCH.....	44
3.5.	DEHNUNGSFELDANALYSE	45
3.6.	CHARAKTERISIERUNG DER RISSAUSBREITUNGSKINETIK.....	46
3.7.	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)	47
4.	Einfluss der Blockzusammensetzung auf die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften von S-SB-S-Triblockcopolymeren.....	48
4.1.	UNTERSUCHTE MATERIALIEN	48
4.2.	PHASENMISCHBARKEIT UND MORPHOLOGIE IN ABHÄNGIGKEIT DER BLOCKZUSAMMENSETZUNG	48
4.3.	MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN	53
4.4.	BRUCHVERHALTEN	55
4.5.	RISSAUSBREITUNGSVERHALTEN	60
5.	Morphologie und Bruchverhalten von binären S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends	63
5.1.	UNTERSUCHTES STOFFSYSTEM	63

5.2.	PHASENMISCHBARKEIT UND MORPHOLOGIE	64
5.3.	MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN	70
5.4.	EINFLUSS DER VERARBEITUNG AUF DIE MORPHOLOGIE UND DIE MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN DER S-SB-S-BLENDS	73
5.4.1.	<i>Verarbeitungsbedingungen</i>	73
5.4.2.	<i>Morphologie der LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses</i>	73
5.4.3.	<i>Spannungs-Dehnungs-Verhalten von LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses</i>	76
5.5.	BRUCHVERHALTEN	79
5.6.	DEHNUNGSFELDDANALYSE	83
5.7.	RISSAUSBREITUNGSKINETIK	86
6.	Multipropfcopolymere als neue thermoplastische Elastomere	91
6.1.	UNTERSUCHTE MATERIALIEN	91
6.2.	KORRELATIONEN ZWISCHEN ARCHITEKTUR, PHASENVERHALTEN UND MORPHOLOGIE	93
6.3.	MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN	95
6.3.1.	<i>Einfluss der Funktionalität und der Anzahl der Verknüpfungspunkte auf das Spannungs- Dehnungs-Verhalten</i>	95
6.3.2.	<i>Hystereseverhalten</i>	103
6.3.3.	<i>Modellierung des Hystereseverhaltens von Multipropfcopolymeren</i>	106
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	111
8.	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	117
9.	Literaturverzeichnis	119
	Publikationen.....	130
	Danksagung	132
	Lebenslauf	134

1. Einleitung und Motivation

Seit Mitte der 1960er Jahre werden Blockcopolymere erfolgreich kommerziell entwickelt und sind besonders wegen ihrer außergewöhnlichen Mikrophasenmorphologie von Interesse. Gegenüber physikalischen Mischungen, deren Komponenten oft unverträglich sind und Makrophasenseparation aufweisen, können Blockcopolymere aufgrund der chemischen Verbindung ihrer Komponenten mikrophasenseparierte Morphologien im Nanometerbereich ausbilden, woraus zum einen die Transparenz dieser Werkstoffe resultiert. Durch die Variation der molekularen Architektur, der Art und den Anteilen der Komponenten sowie des Molekulargewichts lassen sich die Eigenschaften von Blockcopolymeren über einen weiten Bereich gezielt einstellen. Dabei ist eine Kombination von Eigenschaften unter Erhaltung der Charakteristika der Einzelkomponenten möglich und ein großer Vorteil gegenüber physikalischen Polymerblends, bei denen aufgrund geringer Phasenhaftung auch erwünschte Eigenschaften verloren gehen können. Die mechanischen Eigenschaften von Blockcopolymeren können somit von sprödem, über zähen zu elastischem Charakter reichen. Besonders interessant sind thermoplastische Elastomere (TPEs), welche kombinierte Eigenschaften von glasartigen oder teilkristallinen Thermoplasten und weichen Elastomeren besitzen und somit eine neue Klasse von Elastomeren bilden, welche thermoplastisch verarbeitbar sind. Die harte Phase wird dabei von Polymeren wie z.B. Polystyrol, Polyurethan, Polyamid, Polymethylmethacrylat oder Polypropylen gebildet. Die Elastomerphase besteht z.B. aus Polybutadien, Polyisopren, Polyether oder amorphen Polyestern. TPEs werden sehr vielseitig z. B. in der Medizintechnik, der Automobiltechnik und der IT-Branche für verschiedenste Zwecke eingesetzt. Für die industrielle Anwendung steht dabei besonders die Wirtschaftlichkeit aufgrund der schnellen Verarbeitbarkeit und der Wiederverwertbarkeit der TPEs im Vergleich zu herkömmlichen vulkanisierten Elastomeren im Vordergrund.

In den letzten Jahren wurde das Phasenverhalten und die Morphologie von Blockcopolymeren intensiv untersucht und neue Synthesetechniken zur Realisierung komplexer molekularer Architekturen entwickelt, so dass heute prinzipiell eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Herstellung von Blockcopolymeren mit speziellen Eigenschaften existiert. Für die zielgerichtete Einstellung bestimmter hochgeordneter Morphologien (z. B. Lamellen, Zylinder, Kugeln) und gewünschter Eigenschaftsprofile in Blockcopolymeren ist ein detailliertes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen notwendig. Das Phasenverhalten und die Morphologie werden dabei unter anderem von den

Herstellungsparametern, der molekularen Architektur, der Zusammensetzung und dem Molekulargewicht der Blockcopolymere signifikant beeinflusst. Daraus ergibt sich ein komplexer Zusammenhang zu den mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften, welcher bis heute nur unzureichend untersucht wurde. Um Blockcopolymere für Anwendungen einzusetzen, welche eine gewisse Zähigkeit und Steifigkeit des Materials erfordern, ist ein genaues Verständnis des Deformations- und Bruchverhaltens dieser Materialien unerlässlich. So existieren zwar eine Reihe von Arbeiten, die sich mit dem Deformationsverhalten von verschiedenen Blockcopolymersystemen beschäftigen, jedoch beschränken sich diese Untersuchungen meist nur auf die Betrachtung des Morphologie- und Orientierungseinflusses. Eine systematische Untersuchung des architekturellen Einflusses zur gezielten Einstellung mechanischer Eigenschaften hat bisher nicht stattgefunden und es fehlt der Fokus auf die gezielte ingenieurwissenschaftliche Anwendung.

In dieser Arbeit soll ein tieferes Verständnis der Struktur- Eigenschafts-Beziehungen zur zielgerichteten Einstellung von molekularer Architektur und der mechanischen bzw. bruchmechanischen Eigenschaften in Block- und Pfropfcopolymeren entwickelt werden. Dabei soll die Frage geklärt werden, welche molekularen und strukturellen Größen die Deformation und das Bruchverhalten beeinflussen. Das Ziel ist die Entwicklung anwendungsorientierter Materialkonzepte für Block- und Pfropfcopolymere, die es erlauben, die Eigenschaften kontrolliert einzustellen und somit z.B. neue hochzähe Thermoplaste sowie neue thermoplastische Elastomere mit individuellen Eigenschaftsprofilen herzustellen, welche für die ingenieurwissenschaftliche Anwendung interessant sind. Dafür werden drei Stoffsysteme hinsichtlich ihrer morphologischen und mechanischen bzw. bruchmechanischen Eigenschaften charakterisiert:

1. S-SB-S-Triblockcopolymere werden unter Variation des PS-Außenblockanteils und des S/B-Verhältnisses im Mittelblock hinsichtlich ihrer Phasenmischbarkeit und Morphologieausbildung und deren Auswirkungen auf die mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften untersucht, um den Einfluss der Blockzusammensetzung zu verstehen und ihn gezielt zur Eigenschaftsgestaltung nutzen zu können.
2. Blends aus einem elastomeren und einem thermoplastischen S-SB-S-Triblockcopolymer werden über eine ausgewählte Zusammensetzungsreihe untersucht, um zähigkeits- und steifigkeitsoptimierte thermoplastische Elastomere zu erhalten. Dabei werden das Deformationsverhalten und die Rissausbreitungskinetik in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung betrachtet und die Beziehungen zwischen Phasenmischbarkeit,

Morphologie und bruchmechanischer Kennwerte herausgearbeitet. Außerdem soll der Einfluss der Verarbeitung (Lösungsfilme, Pressplatten, Spritzgussplatten) auf die Morphologieausbildung und die mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

3. Multipropfcopolymere mit einer PI-Rückgratkette und angepfropften PS-Armen werden in Abhängigkeit ihrer molekularen Architektur, d.h. ihrer Funktionalität und der Anzahl an Verknüpfungspunkten pro Molekül, hinsichtlich ihrer Morphologieausbildung und ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht. Das elastomere Verhalten der Multipropfcopolymere wird mit Hystereseversuchen näher charakterisiert und soll auf der Basis von Modellen verstanden werden.

Zur Charakterisierung der Phasenmischbarkeit und der Morphologie werden die dynamisch mechanische Analyse (DMA), die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) angewandt. Die mechanischen Eigenschaften werden mit dem einachsigen Zugversuch untersucht. Bruchmechanische Untersuchungen erfolgen unter Anwendung der „Essential Work of Fracture“- (EWF-) Methode, welche als Konzept der „Post-Yield“-Bruchmechanik innerhalb der Fließbruchmechanik für duktile nanostrukturierte polymere Materialien sehr gut anwendbar ist und Aussagen zur Bruchzähigkeit der Materialien liefert. Zur näheren Charakterisierung des Deformationsverhaltens sowie der Rissausbreitungskinetik wird die Dehnungsfeldanalyse, eine Bruchflächenanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie das Risswiderstandskurven-Konzept angewendet.

Die vorliegende Arbeit ist so gegliedert, dass Kapitel 2 eine Übersicht zu den Grundlagen zum Phasenverhalten und den mechanischen Eigenschaften von amorphen Blockcopolymeren und Blockcopolymerblends und dem derzeitigen Stand der Forschung gibt. Dabei wird in Kapitel 2.6 und 2.7.2 speziell auf das morphologische Verhalten und die Deformationsmechanismen in Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und deren Blends eingegangen. Außerdem werden Grundlagen der Bruchmechanik und das EWF-Konzept vorgestellt. In Kapitel 3 sind die in dieser Arbeit angewandten experimentellen Methoden dargestellt. Die Ergebnisse werden, unterteilt nach den drei untersuchten Stoffsystemen, in den Kapiteln 4 bis 6 diskutiert, wobei jeweils am Anfang der Kapitel die untersuchten Materialien vorgestellt werden. Danach werden jeweils die Ergebnisse zur Morphologie und dem Phasenverhalten der untersuchten Stoffsysteme dargestellt. Anschließend werden die mechanischen Eigenschaften diskutiert, wobei in Abschnitt 5.4. auf den Einfluss der Verarbeitung auf die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften der S-SB-S-Blends

eingegangen wird. In den Kapiteln 4 und 5 folgt danach eine Darstellung der bruchmechanischen Ergebnisse der S-SB-S-Triblockcopolymere bzw. der S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends, in Kapitel 6 wird das Hystereseverhalten der PI-PS Multipfropfcopolymere diskutiert. Kapitel 7 liefert eine Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse und einen Ausblick für weiterführende Arbeiten.

2. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Blockcopolymeren und deren Blends

2.1. Molekulare Architekturen

Blockcopolymeren sind Makromoleküle, welche aus Sequenzen oder Blöcken von chemisch kovalent verbundenen Wiederholeinheiten bestehen. Die Architektur von Copolymeren kann durch die Synthese gezielt eingestellt werden. Basis dafür ist die Entwicklung der anionischen Polymerisation [1-4]. Die einfachste Kombination, die durch die anionische Polymerisation von A- und B-Monomeren erhalten werden kann, ist ein AB-Diblockcopolymer wie in Abb. 1 links oben schematisch dargestellt. Die Synthese von PS-PB-Diblocken erfolgt z.B. durch Copolymerisation der Monomere Styrol ($C_6H_5-CH=CH_2$) und Butadien ($CH_2=CH-CH=CH_2$) mit anionischen Initiatoren wie Butyl-Lithium (BuLi) in Lösungen wie Toluol oder Tetrahydrofuran oder schwach basischen Ethern. Ein „lebendes“ Diblockcopolymer kann auch mit einem n-funktionellen Agens in Reaktion gebracht werden, um komplexere Architekturen $(A-B)_n$ zu erzeugen.

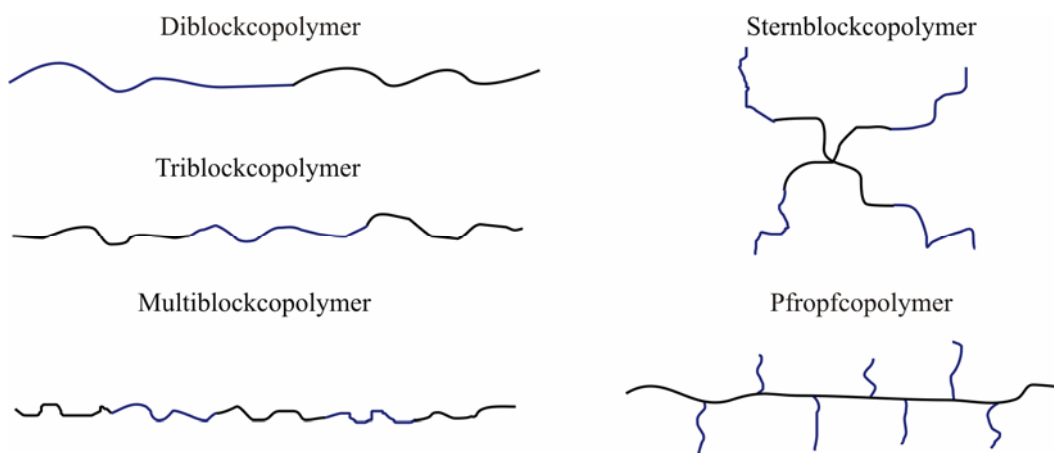


Abbildung 1 Schematische Darstellung möglicher molekularer Architekturen von Blockcopolymeren

Für die Herstellung von Triblockcopolymeren ($n = 2$) wird von einem fertigen Mittelblock mit reaktionsfähigen Endgruppen ausgegangen, dem durch radikalische oder ionische Polymerisation Blöcke des zweiten Monomeren angefügt werden. Ausgangsprodukte sind z.B. „lebende Polymere“, die als Anionen oder Dianionen die anionische Polymerisation eines zweiten Monomeren ermöglichen. Die lebende anionische Polymerisation gewährleistet eine enge Molmassenverteilung ($M_w/M_N < 1,1$ [5]), mit M_w als gewichtsmittlere und M_N als zahlenmittlere Molmasse. Während Blockcopolymeren lineare Copolymeren sind, handelt es

sich bei Pfropfcopolymeren um verzweigte Copolymere, bei denen an einer aus einem Homopolymeren oder einem statistisch aufgebauten Copolymeren bestehenden Hauptkette Seitenketten aus einem zweiten Monomer oder mehreren Monomeren aufgepfropft sind. Zahlreiche Methoden zur Synthese von Pfropfcopolymeren sind in der Literatur beschrieben [6-9]. Neben Di- und Triblockcopolymeren sowie Pfropfcopolymeren sind auch weitere Architekturen wie Multiblöcke und Sternblöcke von Bedeutung (Abb. 1).

2.2. Phasenverhalten in Diblößen

2.2.1. Allgemeine Grundlagen

Oberhalb einer kritischen Temperatur, der sogenannten Ordnungs-Unordnungs-Temperatur (engl.: order-disorder-transition temperature, T_{ODT}) liegen die Blockcopolymerketten homogen durchmischt vor. Aufgrund der Inkompatibilität der entsprechenden Homopolymere haben Blockcopolymere die Fähigkeit zur Selbstorganisation, was unterhalb der T_{ODT} zu einer Segregation in Mikrophasen mit einer Ausbildung von geordneten Nanostrukturen mit Domänen im Größenbereich des Gyrationradius einer Polymerkette (1-100 nm) führt (Abb. 2). Eine Makrophasenseparation ist nicht möglich, da die Polymerketten durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind.

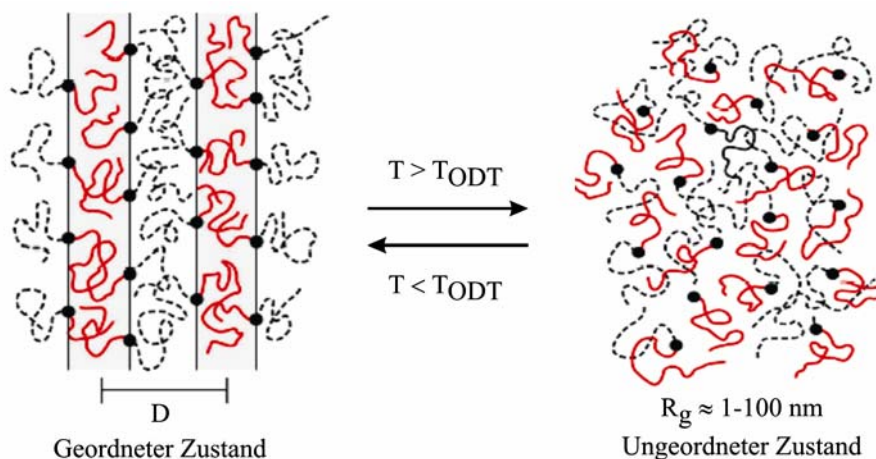


Abbildung 2 Schematische Darstellung des geordneten und ungeordneten Zustandes in einem symmetrischen Diblockcopolymer mit lamellarer Struktur, D - Domänenabstand, R_g – Gyrationradius, nach [10]

Das Phasenverhalten von Polymermischungen kann durch die Flory-Huggins-Theorie beschrieben werden, welche mittels eines Gittermodells die Wechselwirkung der Umgebung auf ein Monomer betrachtet und diese mit der mittleren Wechselwirkung aller

Nachbarmonomere gleichsetzt [11]. Diese Näherung wird für sehr große Moleküle aufgrund der vielen Nachbarmoleküle gut erfüllt. Sie gilt nicht bei niedermolekularen Stoffen. Da Fluktuationen vernachlässigt werden, verliert die Theorie bei verdünnten Lösungen und bei Polymeren nahe der kritischen Temperatur, wo besonders starke Konzentrationsschwankungen herrschen, ihre Gültigkeit. Die thermodynamische Voraussetzung für die Mischbarkeit zweier Substanzen ist, dass die freie Mischungsenthalpie

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

negativ ist:

$$\Delta G_m < 0, \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_{p,T} > 0 \quad (2)$$

Im einphasigen Bereich ergibt sich ein konvexer Verlauf der ΔG_m - ϕ -Funktion für den gesamten Konzentrationsbereich, die Mischung ist demnach stabil. Bei einem konkaven Verlauf der Funktion ist die Mischung inhomogen und folglich thermodynamisch instabil. Diese Unterscheidung wird als Gibbs'sches Stabilitätskriterium bezeichnet.

Der Wechselwirkungsparameter χ , welcher die Wechselwirkungen der Monomere untereinander beschreibt, ergibt sich zu:

$$\chi = \frac{z\Delta w_{AB}}{k_B T} \quad (3)$$

Δw_{AB} charakterisiert die mittlere Änderung der Energie bei Knüpfung eines Kontaktes zwischen den verschiedenen Segmenten A und B , z ist die Koordinationszahl. χ nimmt negative Werte an, wenn Kontakte zwischen verschiedenen Segmenten A und B gegenüber Kontakten zwischen gleichen Segmenten bevorzugt werden, d. h. gute Löslichkeit vorliegt. Da die genaue Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters aufgrund des Auftretens verschiedener Effekte schwer möglich ist, wird unter Berücksichtigung enthalpischer und entropischer Anteile des Wechselwirkungsparameters oft folgender Ansatz für Mischungen mit zwei experimentell bestimmbar Konstanten α und β verwendet:

$$\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (4)$$

α und β sind abhängig vom Volumenanteil ϕ , dem Polymerisationsgrad N und der Temperatur T . Nach Flory und Huggins ergibt sich die Änderung der freien Energie ΔG_m für eine binäre Mischung aus den Polymeren A und B aus

$$\Delta G_m = k_B T \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \phi_A \phi_B \chi \right) \quad (5)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , den Phasenanteilen ϕ_i und den Polymerisationsgraden N_i . Überwiegen die ersten beiden, d. h. die entropischen Terme der obigen Gleichung, befindet sich das System im ungeordneten Zustand. Bei Verringerung der Temperatur bestimmt der dritte, enthalpische Term der Gleichung zunehmend die freie Energie und es kommt zur Phasenseparation (geordneter Zustand).

Die Mikrophasentrennung in Blockcopolymeren führt zur Verringerung der möglichen Konfigurationen der Moleküle und der energetischen Wechselwirkung zwischen den Komponenten, die nur noch im Phasengrenzbereich auftreten. Unter Berücksichtigung der Konfigurationsentropie S_p und dem Entropiebeitrag durch die Streckung der Ketten S_c ergibt sich die freie Enthalpie für den Grenzfall großer Unverträglichkeit (Theorie von Meier) [12]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_p - T\Delta S_c \quad (6)$$

Die Stärke der Phasenseparation ist vom Produkt χN abhängig, da ΔS sich proportional zu N^{-1} und ΔH sich proportional zu χ verhält. Hohe Polymerisationsgrade N_i führen zur Reduzierung der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten im Gittermodell und damit zur Verringerung der Entropiebeiträge S_p und S_c . $1/N_A$ und $1/N_B$ werden daher auch als Reduktionsfaktoren bezeichnet [13]. Bei $\chi N \ll 10$ befindet sich die Blockcopolymerschmelze im ungeordneten Zustand, d.h. die Polymerketten liegen als Gauß-Knäuel in einer ungeordneten Schmelze vor. Im Falle $10 \leq \chi N \leq 12$ befinden sich die Polymerketten im Zustand des „weak segregation limit“ (WSL), der durch ein sinusförmiges Konzentrationsprofil mit einer breiten Grenzschicht charakterisiert ist (Abb. 3).

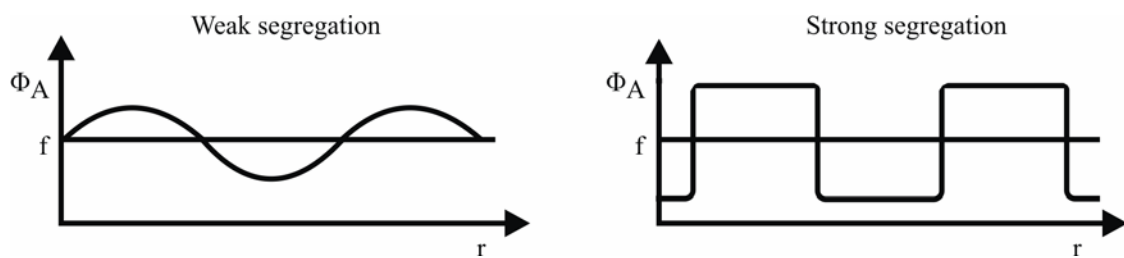


Abbildung 3 Konzentrationsprofile im WSL und SSL, nach [10]

Ist das Produkt $\chi N \approx 10$, herrscht ein empfindliches Gleichgewicht zwischen enthalpischen und entropischen Einflüssen. Bei weiterer Erhöhung des Produkts erfolgt der Übergang in einen Zustand, der als „intermediate segregation limit“ bezeichnet wird. Ist das Produkt $\chi N \gg 10$, findet starke Segregation (engl.: strong segregation limit, SSL) in zwei reine Phasen statt, was mit der Ausbildung einer schmalen Grenzschicht (Dicke der Grenzschicht für SI-Diblockcopolymere etwa 20 Å [10]) und einer Streckung der Ketten nahe der

Grenzschicht sowie der Ausbildung eines stufenförmigen Konzentrationsprofils verbunden ist (Abb. 3).

Durch die Flory-Huggins-Theorie wird nur das Phasenverhalten mit oberer kritischer Lösungstemperatur (engl.: upper critical solution temperature, UCST) beschrieben. Bei Lösungen und Blends amorpher Polymere können jedoch je nach Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter verschiedene Typen von Phasendiagrammen beobachtet werden. Bei Systemen mit enthalpisch induzierten Phasentrennungen bilden sich unterhalb der Binodalen zwei Phasen. Der Wechselwirkungsparameter χ nimmt mit steigender Temperatur ab. Das Maximum der Binodalen wird als UCST bezeichnet. Bei Systemen mit entropisch induzierten Phasentrennungen erfolgt bei ansteigender Temperatur eine Entmischung der Phasen, was mit einer Zunahme des Wechselwirkungsparameters χ verbunden ist. Hierbei wird das Minimum der Binodalen als untere kritische Lösungstemperatur (engl.: lower critical solution temperature, LCST) bezeichnet [14]. Während die meisten Blockcopolymere den UCST-Übergang zeigen, wurde z.B. im Diblockcopolymersystem PS-PBMA ein LCST-Übergang gefunden [15-17].

Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren wird stark durch deren Zusammensetzung bestimmt. Die Form der Polymer/Polymer-Grenzfläche im Copolymer verändert sich mit Änderung der Kettenlängen der Komponenten. Bei einem symmetrischen AB-Blockcopolymer ($\phi_A = \phi_B$) wird eine stabile ebene Grenzfläche ausgebildet (Abb. 4a).

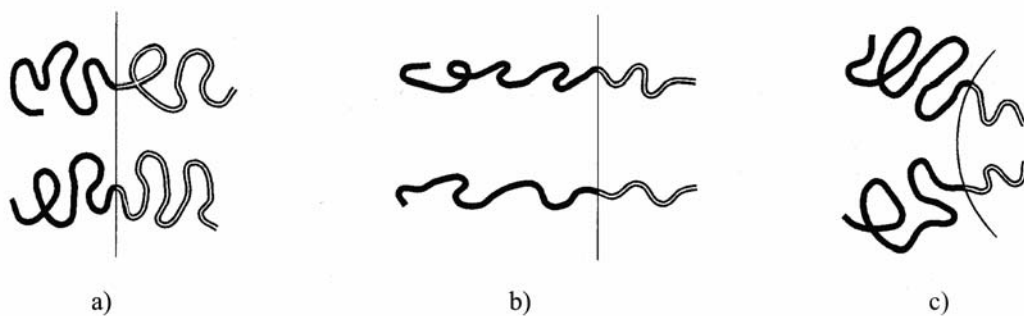


Abbildung 4 Schematische Darstellung der Kettenkonformation in mikrophasenseparierten AB-Diblocken: a) stabile ebene Grenzfläche für $\phi_A = \phi_B$, b) instabile ebene Grenzfläche für $\phi_A \gg \phi_B$, c) stabile gekrümmte Grenzfläche für $\phi_A \gg \phi_B$ [19]

Wenn $\phi_A \gg \phi_B$, müssen die A-Ketten gestreckt werden, um eine ebene Grenzfläche zu bilden, wodurch die Konformationsentropie sehr groß wird (Abb. 4b). Deshalb bildet sich eine stabile gekrümmte Grenzfläche aus, welche konvex zur Komponente mit dem geringeren Anteil am

Gesamtvolumen ausgerichtet ist (Abb. 4c). Je asymmetrischer das Copolymer ist, desto stärker wird die Krümmung der Grenzfläche. In Abhängigkeit vom Volumenanteil der Komponenten und dem Wechselwirkungsparameter, welcher durch die Temperatur und den Grad der Polymerisation und dem Grad der Asymmetrie der Segmentlängen beeinflusst wird, können sich lamellare (LAM), hexagonal-zylindrische (HEX) und kubisch-raumzentrierte (BCC, $\text{Im}\bar{3}\text{m}$) Morphologien sowie komplexere Strukturen wie die bikontinuierliche Gyroidstruktur ($\text{Ia}\bar{3}\text{d}$) und perforierte Layerstrukturen (HPL) ausbilden (Abb. 5) [18].

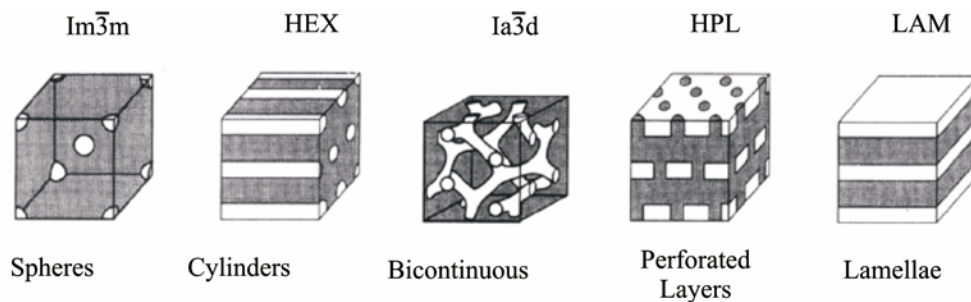


Abbildung 5 Verschiedene geordnete Strukturen in AB-Diblockcopolymeren [18]

2.2.2. Mikrophasenseparation im SSL

Die Theorie für stark entmischte Blockcopolymeren ist bereits in den 1970er Jahren von Helfand und Wasserman [20-22] entwickelt worden. Auf der Basis einer allgemeinen Theorie für inhomogene Polymere [20] wurde die Self-Consistent-Feldtheorie (engl.: self consistent field theory, SCFT) entwickelt, welche die Berechnung freier Energien, Zusammensetzungsprofilen, Kettenkonformationen und der Konfigurationsstatistiken von Blockcopolymerketten ermöglicht. Eine Vereinfachung der Theorie erfolgte durch die Einführung der „Narrow Interphase Approximation“ (NIA), welche annimmt, dass die Grenzschicht zwischen A- und B-Domänen klein gegenüber der Domänenbreite ist. Es wird vorausgesagt, dass das Volumen der Phasengrenzschicht nur von der Copolymer-Zusammensetzung abhängig sind [22] und experimentelle Arbeiten von Hasegawa et al. [23] an stark entmischten Blockcopolymeren unterstützen diese Voraussage. Die Einführung der analytischen SSL-Theorie von Semenov [24] berücksichtigt eine starke Kettenstreckung im SSL. Durch die Minimierung der totalen freien Energie der Kette kann die Domänengröße d berechnet werden:

$$d = aN^{2/3} \chi^{1/6} \quad (7)$$

wobei a die mittlere Segmentlänge definiert.

2.2.3. Mikrophasenseparation im WSL

Die erste Berechnung des Phasendiagramms für schwach phasenseparierte Diblöcke unter Anwendung der Landau-Mean-Field-Annäherung erfolgte durch Leibler [25] (Abb. 6a). Diese Theorie sagt voraus, dass für alle Zusammensetzungen die Mikrophasenseparation in eine kubisch-raumzentrierte Struktur erfolgt, außer für $\phi_i = 0.5$, wo ein direkter Übergang zweiter Ordnung in eine lamellare Struktur vorausgesagt wird. Nach Leibler's Berechnungen findet der ODT für symmetrische Diblöcke bei

$$(\chi N)_{ODT} = 10.495 \quad (8)$$

statt. Die Ketten nehmen dabei die Konfiguration der ungestörten Gaußstatistik ein und für die Domänengröße gilt:

$$d \sim N^{1/2} \quad (9)$$

Für asymmetrische Diblöcke werden bei Abnahme der Temperatur Übergänge erster Ordnung zu hexagonal-gepackten Zylindern und lamellaren Phasen erwartet. Die Berücksichtigung von Fluktuationen in der Zusammensetzung ändert die Mean-Field-Voraussage eines Phasenüberganges zweiter Ordnung für symmetrische Diblöcke in einen Phasenübergang erster Ordnung. Dies wurde durch Fredrickson und Helfand [26] bestätigt. Sie berechneten außerdem Phasendiagramme für asymmetrische Diblöcke unter Verwendung der Theorie für schwach geordnete fluktuierende Systeme von Brazovskii [27], welche direkte Übergänge zur hexagonal-gepackten zylindrischen oder zur lamellaren Phase zeigen (Abb. 6b).

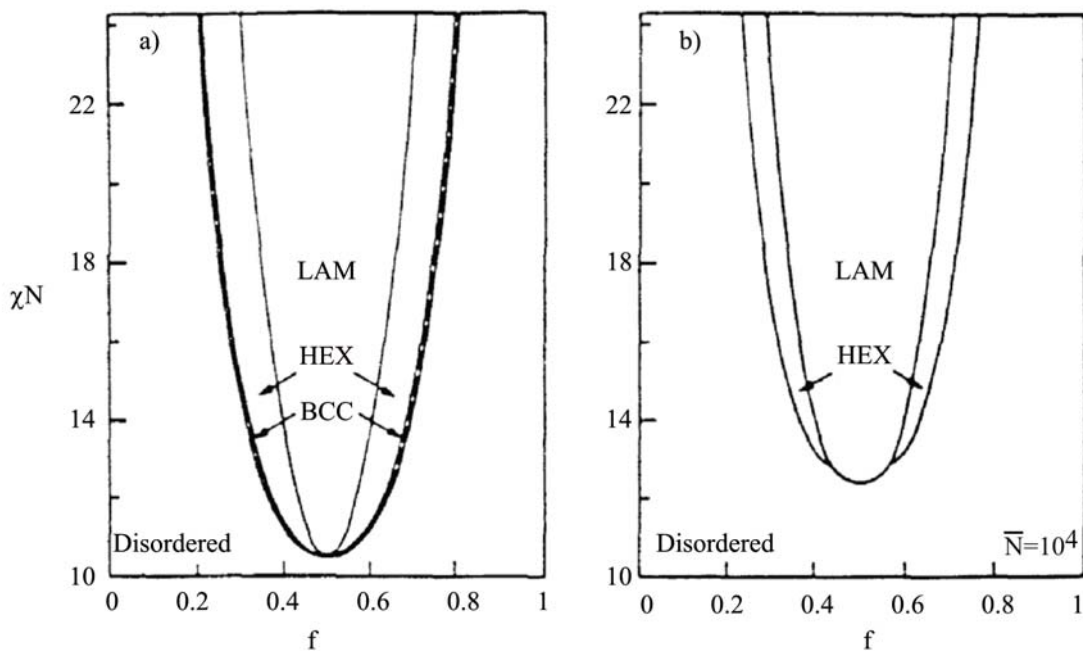


Abbildung 6 Phasendiagramm nach a) Leibler und b) Fredrickson und Helfand [10]

Der ODT erfolgt dabei bei höheren χN -Werten als es durch die Mean-Field-Theorie vorausgesagt wird. Experimentell ist die Bedeutung von Fluktuationen in Copolymerschmelzen erstmals durch Bates et al. [28] bestätigt worden. Mayes and Olvera de la Cruz [29] erweiterten die Theorie von Leibler auf Triblock- und Sternblockcopolymere und Dobrynin und Erukhimovich [30] berechneten Phasendiagramme für Multiblock- und Polypfropfcopolymere. Für lineare Multiblockcopolymere wurden ODTs und Spinodalen von Fredrickson et al. [31] berechnet.

Später wurde versucht, das Phasenverhalten im SSL und WSL in einer Theorie zu verbinden. Zunächst erfolgten Berechnungen durch Vavasour und Whitmore [32], welche aber auf klassische Phasen begrenzt waren. Matsen und Mitarbeitern [33,34] gelang die Entwicklung eines Phasendiagramms für konformativ symmetrische Diblöcke ohne die üblichen Näherungsberechnungen, wie z. B. die NIA, welches die Regionen des SSL und des WSL beinhaltet. Sie fanden im WSL eine stabile bikontinuierliche $Ia\bar{3}d$ -Phase, welche zwischen der klassischen lamellaren und hexagonalen Phase, die durch Leibler [25] vorausgesagt wurde, existiert, sowie die dichtgepackte Kugelstruktur (engl.: close-packed spheres – CPS) in der Nähe des ODT in den Außenflügeln des Phasendiagramms (Abb. 7). Khandpur et al. [18] charakterisierten experimentell das Phasenverhalten von SI-Diblockcopolymeren in der Nähe des ODT und fanden zwei nicht-klassische Phasen im Bereich $0,36 \leq \phi_{PI} \leq 0,39$ und $0,65 \leq \phi_{PI} \leq 0,68$: die hexagonal perforierte Layerstruktur (HPL) bei höheren χN und die bikontinuierliche $Ia\bar{3}d$ -Phase bei niedrigeren χN (Abb. 8). Die experimentellen $(\chi N)_{ODT}$ -Werte erwiesen sich größer als bei Leibler's Mean-Field-Voraussage, was Khandpur auf den Einfluss des Molekulargewichtes auf das Phasenverhalten zurückführt. Neben dem klassischen SI-Diblockcopolymer ist auch das Phasenverhalten anderer Diblockcopolymersysteme intensiv untersucht worden. Einige Arbeiten sollen zum Abschluss dieses Kapitels erwähnt werden. Wiesner und Mitarbeiter [35] untersuchten Ordnungs-Ordnungs-Übergänge (engl.: order-order transition, OOT) von PI-PEO-Diblockcopolymeren, Russell und Mitarbeiter [36-40] beschäftigten sich in mehreren Arbeiten mit dem Phasenverhalten von PS-PBMA und PS-PHMA-Diblockcopolymeren. Floudas und Mitarbeiter [41] untersuchten das Phasenverhalten von PB-PBMA und PE-PBMA Diblockcopolymeren. Die Mikrophasenseparation und das Kristallisationsverhalten von asymmetrischen PS-PEO-Diblockcopolymeren wurden von Li et al. [42] charakterisiert.

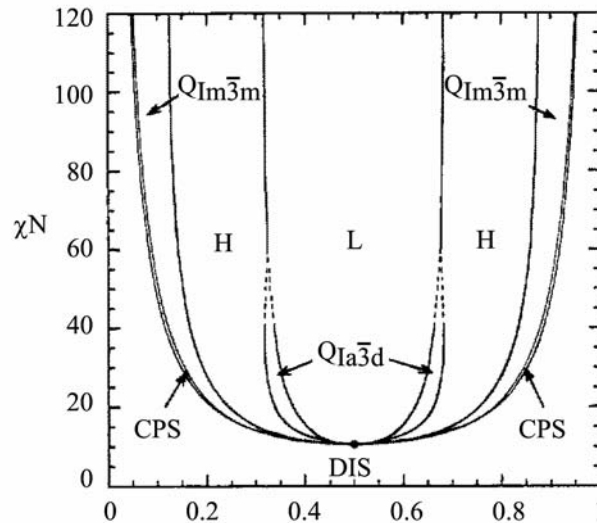


Abbildung 7 Phasendiagramm für symmetrische Diblockcopolymere [34]

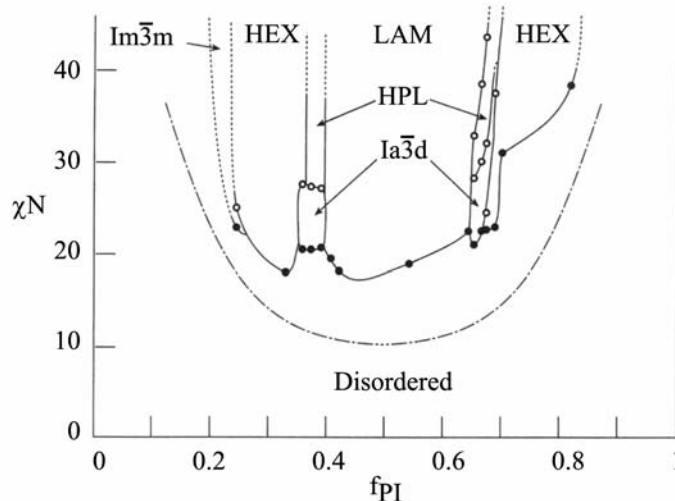


Abbildung 8 Experimentell ermitteltes Phasendiagramm für SI-Diblockcopolymere [18]

2.3. Phasenverhalten in Triblockcopolymeren

Mayes und Olvera de la Cruz [29,43] berechneten ein Phasendiagramm für ABA-Triblockcopolymere und zeigten, dass es dem Phasendiagramm für einfache AB-Diblockcopolymere sehr ähnlich ist, wobei beide Systeme die lamellare, hexagonale und kubische Phase in der gleichen Reihenfolge aufweisen. Dies wird experimentell bestätigt [44,45]. Diese Beobachtungen sind leicht nachzuvollziehen, da ein in der Mitte geteilter Triblock zwei Diblöcken entspricht. Die dadurch gewonnene Entropie ist gering, womit die freie Energie eines Triblocks in einer speziellen Phase etwa der zweier Diblöcke mit halber Länge in ihrer analogen Phase entspricht [46]. Der wesentliche Unterschied zu Diblöcken

besteht darin, dass sich bei ABA-Triblöcken die A-Endblöcke entweder in verschiedenen A-reichen Lamellen anordnen können und die Molekülketten Brücken bilden oder sich die A-Endblöcke in derselben Lamelle befinden und die Molekülketten sich zu Schlaufen anordnen (siehe Abb. 17, Kap. 2.7.2). Werden Brücken gebildet, ändern sich gegenüber Diblöcken die Eigenschaften. Gehlsen et al. [44] konnten in Experimenten von Diblock- und Triblockcopolymer-Schmelzen einen Unterschied in den dynamisch mechanischen Eigenschaften nachweisen. Matsen und Schick [46] berechneten in lamellaren symmetrischen ABA-Triblöcken das Verhältnis von Brücken zu Schlaufen als Funktion von N , χ und f (f ist der Anteil von Block A im Copolymer) unter Anwendung der Mean-Field-Theorie. Sie fanden für $N\chi \sim 100$ einen maximalen Anteil von Brücken von 40 %, der mit weiter zunehmendem N und χ wieder abnimmt. Wird nur der A-Anteil erhöht, werden die B-reichen Lamellen schmaler und der Anteil an Brücken wird erhöht. Berechnungen von Matsen und Thompson [47] ergeben für lamellare Morphologien einen Brückenanteil von 40-45 %, für zylindrische Morphologien von 60-65 % und für sphärische Morphologien von 75-80 %. Für die Domänengröße gilt nach Matsen und Schick [46] im SSL:

$$D(N, \chi) \sim N^a \chi^b \quad (10)$$

mit $a = 0,68$ und $b = 0,19$. Die Domänengröße ist nur geringfügig vom A-Anteil abhängig. Die Breite der Grenzfläche ξ ist nahezu unabhängig von N und vom A-Anteil und verhält sich zum Wechselwirkungsparameter χ :

$$\xi \sim \chi^c \quad (11)$$

mit $c = -0,51$. Diese Ergebnisse stimmen gut mit der Theorie von Semenov [24] überein. Im WSL steigt die Domänengröße dagegen stärker mit zunehmenden Polymerisationsgrad an. Matsen und Schick [46] fanden eine Näherung von $D \sim N^{4/5}$, die sich in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von anderen Autoren befindet [48-50].

Nach Mai et al. [51] liegt in symmetrischen Oxybutylen-Oxyethylen-Oxybutylen- (BEB-) Triblockcopolymeren mit doppelter Kettenlänge im Vergleich zu einem entsprechenden Diblockcopolymer der ODT um 30 °C höher, d. h. die Triblockcopolymer-Schmelze liegt bis zu höheren Temperaturen geordnet vor, da etwa doppelt soviel Gibbs'sche Energie erforderlich ist, um einen Mittelblock aus einer Domäne zu ziehen als einen Endblock in einem Diblockcopolymer. Im Vergleich zu Diblöcken mit gleicher Zusammensetzung und gleicher Kettenlänge liegt der ODT für BEB-Triblöcke um 100 °C niedriger und die Domänenabstände sind wesentlich kleiner. Entspricht der Triblock der doppelten Kettenlänge des Diblocks, liegen die Domänenabstände für die lamellare Phase leicht oberhalb der des

Diblocks, d. h. die Ketten sind um etwa 10 % mehr gedehnt. Das statistische Kettenlängenverhältnis a_A/a_B beeinflusst die Grenzflächenkrümmung in ABA-Triblockcopolymeren [47]. Bei Verringerung des a_A/a_B -Verhältnisses können sich die Ketten des B-Blockes leichter relativ zu den A-Blöcken strecken, was zu einer Vergrößerung des Domänenabstandes führt und die Phasengrenzen zu niedrigeren Volumenanteilen der A-Komponente verschiebt.

Die Charakterisierung des Phasenverhaltens von asymmetrischen ABA-Triblockcopolymeren durch Matsen [52] führte zur Entdeckung von zwei neuen Effekten, die bei AB-Diblocken und symmetrischen ABA-Triblocken nicht beobachtet werden. Bei geringen Asymmetrien wird die elastische Energie der A-Domänen aufgrund der Bidispersität der A-Blöcke reduziert, bei hohen Asymmetrien wird ein Teil der kurzen A-Blöcke in die B-Domänen hineingezogen, was eine Relaxation der B-Blöcke zur Folge hat. Der erste Effekt führt zur Verschiebung der OOT-Grenzen zu höheren A-Volumenanteilen und zu einem geringen Anstieg des Domänenabstandes. Der zweite Effekt verursacht einen viel größeren Anstieg des Domänenabstandes und eine Verschiebung der OOT-Grenzen zu geringen A-Volumenanteilen. Außerdem führt er zur Entstehung einer großen Region an den Außenflügeln des Phasendiagramms, in welcher sich dicht gepackte Kugeln ausbilden. Bereits Mayes et al. [29] und Dobrynin et al. [30] haben theoretisch nachgewiesen, dass eine molekulare Asymmetrie einen starken Einfluss auf ODTs and OOTs haben kann. Matsen [52] führte einen Asymmetrieparameter τ ein, dessen Werte zwischen $\tau = 0$ für symmetrische Diblocke und $\tau = 0,5$ für symmetrische Triblocke variieren, d.h. für stark asymmetrische Triblocke ist τ klein aber größer null (Abb. 9). Spontak und Mitarbeiter [53] untersuchten den Einfluss molekularer Asymmetrie auf den ODT von asymmetrischen SIS-Triblocken der Form A_1BA_2 und fanden ein Minimum von T_{ODT} bei $A_1 > A_2$. Bei Zugabe eines kurzen A_2 -Blockes sind A_2 und B miteinander mischbar und die B-Ketten können relaxieren. Das verursacht eine Abnahme von T_{ODT} gegenüber dem entsprechenden A_1B -Diblock. Bei weiterer Zunahme des A_2 -Anteils werden die Komponenten A_2 und B schließlich mikrophasensepariert und die Blöcke A_1 und A_2 lokalisieren sich in einer Domäne. Es bildet sich eine sogenannte bidisperse Polymerbürste aus. Die Dehnungsenergie einer solchen bidispersen Polymerbürste ist geringer als die einer monodispersen Polymerbürste. Demnach bleibt T_{ODT} eines molekular asymmetrischen A_1BA_2 -Triblocks niedriger als bei einem entsprechenden A_1B -Diblock. Ist A_2 länger als A_1 , wird T_{ODT} durch den A_2 -Block bestimmt und wird größer als T_{ODT} für den A_1B -Diblock.

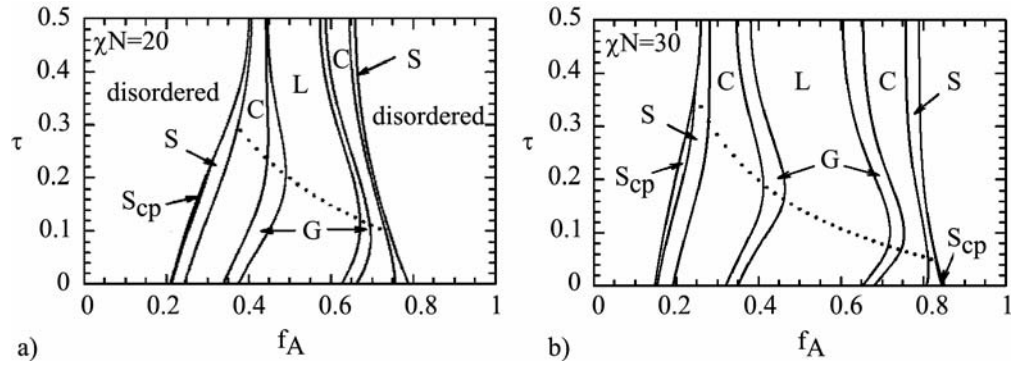


Abbildung 9 Phasendiagramme für asymmetrische ABA-Triblockcopolymeren innerhalb der Grenzen eines Diblockes ($\tau = 0,0$) und eines symmetrischen Triblockes ($\tau = 0,5$) für a) $\chi N = 20$ und b) $\chi N = 30$ [52]

Viele Arbeiten beschäftigen sich auch mit dem Phasenverhalten von ABC-Triblocken [54-61], wo durch Zugabe eines chemisch verschiedenen dritten Blocks weitere komplexe Morphologien entstehen können, indem die relative Blocklänge und die Inkompatibilität zwischen den Blöcken variiert wird. Darauf soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Es sei auf die zitierte Literatur verwiesen.

2.4. Morphologie in Multipfropfcopolymeren

Bei einer Änderung der Architektur von einfachen Diblocken hin zu Pfropfcopolymeren wird dadurch die Abhängigkeit der Morphologien von den Volumenanteilen der Komponenten stark beeinflusst [7,8,34,46,47,62-67]. Komplexe Architekturen von Pfropfcopolymeren mit mehreren Verknüpfungspunkten können nach dem „constituting block copolymer“-Konzept morphologisch verstanden werden, indem die einfache Struktur pro Verknüpfungspunkt betrachtet wird, d.h. die Wiederholeinheit des Pfropfcopolymers [7,8,47,64-71]. Demnach hat ein trifunktionelles Pfropfcopolymer mit einer langen Rückgratkette A, an welche Blöcke der Komponente B geknüpft sind (siehe Abb. 1), eine Wiederholeinheit von A_2B . Damit kann das gesamte Molekül als eine Kette solcher Wiederholeinheiten betrachtet werden, wobei die Anzahl der Verknüpfungspunkte pro Molekül der Anzahl der Wiederholeinheiten des Blockcopolymeren entspricht. Das Model von Milner [63] beschreibt das Phasenverhalten von Blockcopolymeren unter Berücksichtigung der Kettenarchitektur und elastischer Asymmetrie im SSL (Abb. 10). Milner führte dafür den molekularen Asymmetrieparameter ε ein:

$$\varepsilon = (n_A/n_B)(l_A/l_B)^{1/2}, \quad (12)$$

mit $n_{A,B}$ als Anzahl der Arme A bzw. B und $l_{A,B}$ als Materialparameter, welcher durch das Verhältnis von Volumen zu Quadrat des Gyrationradius V/R_G^2 der Blöcke A bzw. B definiert ist.

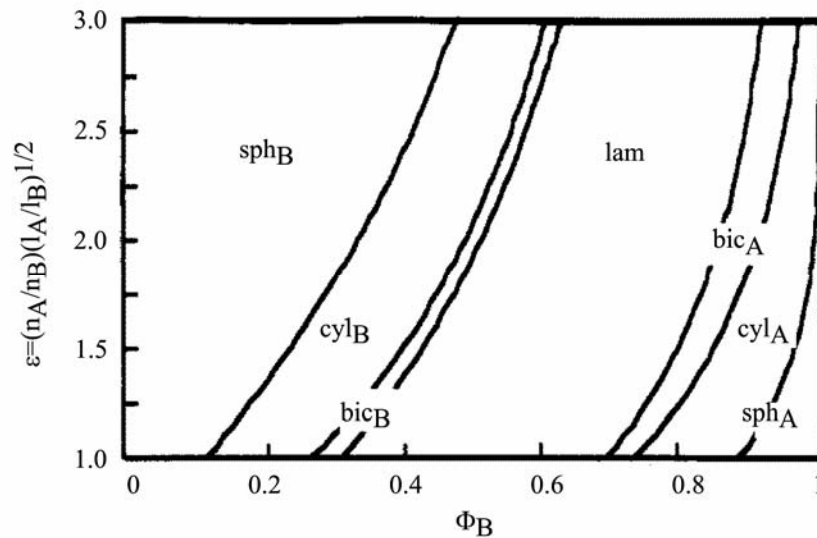


Abbildung 10 Phasendiagramm für Blockcopolymeren unter Berücksichtigung der Asymmetrie (Parameter ε) [63]

Zum Beispiel ist für ein trifunktionelles PS-PI-Multipfropfcopolymer mit der Wiederholungseinheit A_2B der Asymmetrieparameter $\varepsilon \approx 2$. Für einen PS-Anteil von 0,2 wird demnach eine sphärische Struktur erwartet. Mehrere experimentellen Arbeiten bestätigen [34,63,65,69], dass das morphologische Verhalten von Multipfropfcopolymeren mit mehreren tri- oder tetrafunktionellen Verknüpfungspunkten mit einer regelmäßigen Verteilung der Pfropfäste generell der Morphologie ihrer konstituierenden Einheit entspricht. Die Fernordnung der Morphologie nimmt jedoch mit ansteigender Zahl an Verknüpfungspunkten ab [69].

2.5. Blockcopolymerblends

Bei Blockcopolymerblends, die sich aus einem Blockcopolymer und einem Homopolymer zusammensetzen, wird das Phasenverhalten hauptsächlich durch das Verhältnis der Länge der Homopolymerkette zur Länge der Copolymerkette bestimmt. Danach können drei Bereiche in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades N_{Ah} des Homopolymers A und N_{Ac} derselben Komponente des Copolymers unterschieden werden, in denen Mikrophasenseparation ($N_{Ah} < N_{Ac}$), teilweise ($N_{Ah} \approx N_{Ac}$) und vollständige Makrophasenseparation ($N_{Ah} > N_{Ac}$) stattfindet [72-77]. Experimente von Löwenhaupt und Hellmann [78] oder Jeon und Roe [79]

zeigen, dass sich die Grenzen dieser Bereiche je nach Blendsystem geringfügig verschieben. In einem symmetrischen Diblock bildet sich eine lamellare Struktur mit einer ebenen Grenzfläche zwischen den Komponenten A und B aus. Durch die Zugabe eines Homopolymers A mit $N_{Ah} < N_{Ac}$, welches in der A-Domäne des mikrophasenseparierten Copolymers gelöst wird, kommt es zum Aufquellen des A-Blocks. Die Folge ist eine Kettenstreckung im A-Block oder/und die Kontraktion des B-Blocks. Dies führt zu einer Reduzierung der Konformationsentropie. Alternativ kann es auch zur Grenzflächenkrümmung kommen, um eine einheitliche Packungsdichte zu erreichen, was wiederum zu Morphologieänderungen führen kann [80]. Dieser Fall wird auch als „wet-brush“ bezeichnet, da sich die A-Ketten wie eine Polymerbürste verhalten, in welcher das Homopolymer gelöst ist. Im Fall ($N_{Ah} \approx N_{Ac}$) bildet sich eine Polymerbürste aus, die als „dry brush“ bezeichnet wird, wobei die Homopolymerketten sich hauptsächlich im Zentrum der A-Mikrodomänen lokalisieren und die A-Domänen kaum quellen. Eine detaillierte Beschreibung des Phasenverhaltens von Blockcopolymer/Homopolymer-Blends ist in der Monographie von Hamley [81] zu finden.

Die ersten klassischen Arbeiten an Blends aus zwei lamellaren Diblockcopolymeren erfolgten durch Hadziioannou und Skoulios [82]. Sie untersuchten den Einfluss des Domänenabstandes und der Größe der Grenzfläche pro Molekül auf die Blendzusammensetzung. Auf Basis dieser Studie untersuchten Hashimoto et al. [83] den Einfluss des Molekulargewichtsverhältnisses δ der Copolymere, das sich als wichtiges Kriterium für die Mischbarkeit der SI-Copolymere herausstellte. Für $\delta < 5$ sind die beiden SI-Copolymere über die gesamte Zusammensetzungsreihe vollständig mischbar und bilden eine einfache Mikrodomänenstruktur. Im mischbaren Bereich gilt für die Domänenabstände D mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht der Mischungen M_n :

$$D \sim M_n^{2/3} \quad (13)$$

Partielle Mischbarkeit erfolgt bei $\delta > 10$ unter Bildung makrophasenseparierter co-existierender lamellarer Mikrodomänen mit verschiedenen Domänenabständen. Matsen [84] bestätigte durch Berechnungen die durch Hashimoto et al. [83] experimentell gefundenen Kriterien für die Mischbarkeit in Blends aus symmetrischen AB-Diblocken. Nach Hashimoto et al. [85] findet bei hohen Konzentrationsschwankungen in Mischungen von kurzen und langen Diblocken eine Segregation des kurzen Blockes zur Grenzfläche statt, wobei etwa 30 % des kurzen Diblocks im Copolymer mit höherem Molekulargewicht gelöst werden. Diese fluktuationsinduzierte Segregation verursacht Makrophasenseparation, welche wiederum durch Mikrophasenseparation induziert ist. Shi und Noolandi [86] bestätigten

mittels der SCFT die Segregation von kurzen Diblockanteilen zur Grenzfläche bei binären Mischungen von geringen Anteilen an kurzen Diblöcken mit langen stark segregierten Diblöcken. Das führt zu einer Verringerung der freien Grenzflächenenergie und zu einem Anstieg der freien Packungsenergie und damit zu einer Verringerung des Gleichgewichtsdomänenabstandes. Wird die Zusammensetzung von kurzen und langen Diblöcken variiert, führt die Segregation von kurzen Diblöcken zu Änderungen im Phasenverhalten. Mayes et al. [87] untersuchten dünne Filme von Blends aus symmetrischen PS-PMMA-Diblöcken mit hohem und mit niedrigem Molekulargewicht mittels Neutronenreflexion und konnten bestätigen, dass kurzkettige Komponenten vorzugsweise an der Grenzfläche lokalisiert und lange Ketten im Zentrum der Domänen konzentriert sind. Die gefundene Änderung des Lamellenabstandes korreliert mit den Ergebnissen von Hashimoto et al. [83] (Gleichung.13). Bei Blends aus asymmetrischen und symmetrischen PS-PVP-Diblöcken konnte das gleiche Verhalten für die Lokalisierung von kurzen und langen Ketten gefunden werden [88].

Shi und Noolandi [89] berechneten mittels der SCFT das Phasenverhalten binärer Blends aus Diblockcopolymeren gleicher Polymerisationsgrade und entwickelten ein spezielles Phasendiagramm, genannt „phase cube“, für schwach phasenseparierte Diblockcopolymerblends mit $\chi N = 20$, welches sowohl die chemische Zusammensetzung der beiden Diblocke als auch die Volumenanteile der Komponenten berücksichtigt. Die Untersuchung verschiedener SI-Diblockcopolymerblends durch Spontak und Mitarbeiter [90,91] hat ergeben, dass sich die Blends im allgemeinen wie einphasige Diblockcopolymere gleicher Molekularzusammensetzung verhalten, jedoch koexistierende Morphologien aufweisen können. Damit werden die Aussagen von Hashimoto et al. [83,85] und Matsen [84] bestätigt, dass sich oberhalb eines kritischen Molekulargewichtsverhältnisses der Blendkomponenten das Blend in eine α -reiche und eine β -reiche Phase entmischt. In Blends aus zwei SI-Diblockcopolymeren findet mit ansteigender Temperatur ein Anstieg der Lamellendicke statt, was im Gegensatz zum Verhalten in reinen SI-Diblöcken steht, wo die Langperiode mit zunehmender Temperatur abnimmt ($D \sim T^{1/3}$) [92]. Innerhalb eines PS-Volumenbereich von $0,57 \leq \phi_{PS} \leq 0,6$ erfolgt in diesen Blends durch Temperaturerhöhung ein Übergang von einer lamellaren in eine bikontinuierliche (gyroide) Struktur [93,94]. Kane und Mitarbeiter [95] untersuchten das molekulare und morphologische Verhalten von lamellaren SIS/PI und SIS/SI-Blends verschiedener Zusammensetzungen und fanden, dass die Zugabe eines Homopolymers zum Triblockcopolymer im allgemeinen ein Quellen der

Lamellen verursacht, wogegen in Triblock/Diblock-Blends Kontraktion oder Quellung der Lamellen in Abhängigkeit der Blocklängen im Diblockcopolymer stattfindet.

2.6. Morphologien in Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und deren Blends

SBS-Triblockcopolymere sind phasenseparierte Systeme mit zwei Glasübergangstemperaturen, die charakteristisch für die jeweiligen Homopolymere sind. Ein entsprechendes SB-Diblockcopolymer hat nur einen Mischglasübergang. Die PS-Phase ist glasartig und spröde, die PB-Phase weich und elastisch. Die außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von SBS-Triblockcopolymeren, wie sie in Kap. 2.7.2 näher beschrieben werden, haben zur Entwicklung der Domänentheorie geführt [96,97], welche die Struktur dieser Blockcopolymere beschreibt. Nimmt die PS-Phase den geringeren Volumenanteil im Gesamtvolumen ein, bildet sich eine Struktur aus, wie sie in Abb.11 dargestellt ist [98]. Danach mikrophasenseparieren im Bulkzustand die PS-Segmente zu sphärischen Domänen in einer PB-Matrix, wo sie als starke, multifunktionelle Verknüpfungspunkte wirken und zu Eigenschaften ähnlich derer von vulkanisiertem Kautschuk führen. Bei Temperaturerhöhung erweichen die Domänen, das Netzwerk verliert seine Festigkeit und schließlich kann das Blockcopolymer fließen. Bei anschließender Abkühlung werden die Domänen wieder glasartig und die ursprünglichen Eigenschaften stellen sich wieder ein. Ebenso können solche Blockcopolymere in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst werden. Durch langsames Abdampfen entstehen Gleichgewichtsmorphologien.

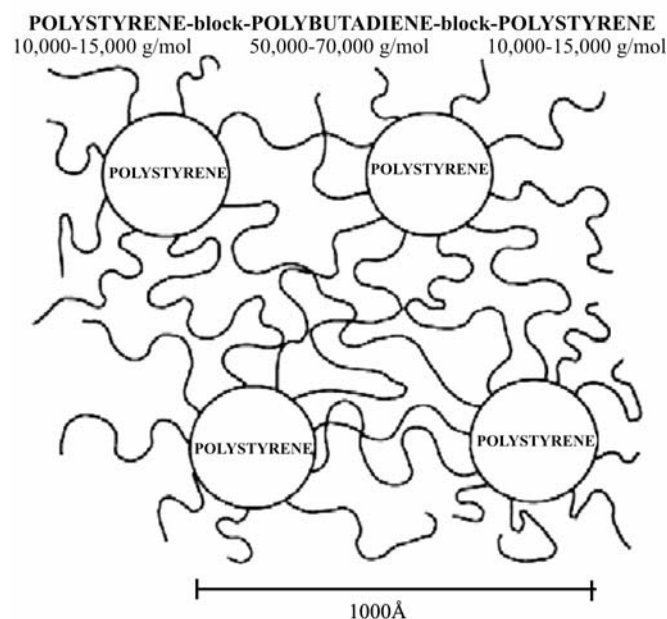


Abbildung 11 Schematische Darstellung der Struktur eines SBS-Triblockcopolymers [98]

In Abhängigkeit vom Volumenanteil der Komponenten bilden sich in SBS- oder SIS-Triblockcopolymeren verschiedene Morphologien mit Domänengrößen im Nanometerbereich aus, wie schematisch in Abb. 12 dargestellt [99]. Mit ansteigendem PS-Gehalt ändert sich die Morphologie von einer sphärischen in eine zylindrische Struktur, wobei die Polystyrolphase in der elastomeren Matrix verteilt ist. Bei gleichen Anteilen der Komponenten bildet sich eine Lamellenstruktur aus. Bei weiter ansteigendem PS-Gehalt bildet sich eine Polystyrolmatrix, in der zylindrische bzw. sphärische Domänen der elastomeren Komponente verteilt sind.

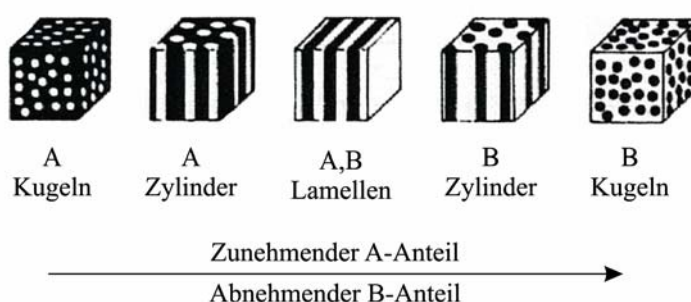


Abbildung 12 Morphologien in SBS- und SIS-Triblockcopolymeren, nach [99]

Bei geringeren PS-Gehalten um etwa 30 % kann sich auch eine Struktur mit hexagonal angeordneten PS-Zylindern in der Elastormatrix ausbilden. Dies geschieht bevorzugt, wenn das Blockcopolymer langsam aus der Lösung abdampft [100,101]. Dabei wird die Morphologiebildung von der Abdampftrate und der nachträglichen Temperung beeinflusst, was von Kim u. Libera [102] in ihrer Studie an SBS-Lösungsfilmen mit 30 M.-% PS gezeigt wurde. Auch die Natur des angewandten Lösungsmittels beeinflusst die Ausbildung der Morphologie [103,104]. Sakurai et al. [105] untersuchten die Morphologie in SBS-Triblockcopolymeren mit 56 M.-% PS und fanden, dass sich in Abhängigkeit des Lösungsmittels unterschiedliche Strukturen ausbilden. In Toluol-Lösungsfilmen wird eine lamellare Struktur, in Methylethylketon-Lösungsfilmen hexagonal gepackte PB-Zylinder in einer PS-Matrix und in Lösungsfilmen einer Heptan/Methylchlorid (1/1)-Mischung eine bikontinuierliche Struktur ausgebildet. In den letzten Jahren wurden einige komplexe Styrol-Butadien-Systeme näher untersucht. Dabei zeigte sich, dass die molekulare Architektur, d.h. die Länge und Anordnung der Blöcke sowie die Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen den Blöcken, einen entscheidenden Einfluss auf das Phasenverhalten und damit auf die sich ausbildende Morphologie hat [106-110]. Bei nahezu konstantem Polystyrolanteil von ~ 70 Vol.-% können durch Änderung der Blockarchitektur sowie durch Variation der Grenzfläche (scharfer oder verschmierter Übergang) in SBS-Triblockcopolymeren verschiedene Morphologien erzeugt werden [107]. Hodrokoukes et al. [111] untersuchten

SI-Diblocke mit verschmierten Übergängen zwischen den Blöcken. Je mehr ein invers verschmierte Übergang, d. h. die Grenzfläche verbreitert wird, desto besser wird die Kompatibilität der Blöcke, d.h. der ODT nimmt gegenüber einem entsprechenden SI-Diblock mit scharfem Grenzflächenübergang ab. In einem SI-Diblock mit normal verschmiertem Übergang wird die Phasenmischbarkeit dagegen deutlich verschlechtert und der ODT steigt an. Spontak und Mitarbeiter [112] führten statistische SI-Mittelblöcke als Grenzfläche zwischen den Blöcken ein, welche eine Erhöhung der Phasenmischbarkeit mit Vergrößerung des Mittelblocks bewirken. In Blockcopolymer/Homopolymer-Blends aus einem SBS-Triblockcopolymer und Polystyrol bzw. einem SB-Sternblockcopolymer und Polystyrol mit ähnlichen molekularen Eigenschaften der Blockcopolymeren wurde keine Abhängigkeit der molekularen Architektur, dafür aber ein signifikanter Einfluss des Molekulargewichts von Polystyrol auf die Mischbarkeit und die Morphologie der Blends gefunden [113,114].

Auch die Verarbeitungsbedingungen bestimmen signifikant die Morphologieausbildung. Adhikari und Mitarbeiter [115] untersuchten Lösungsfilme von Blends, bestehend aus einem S-SB-S-Triblockcopolymer mit einem statistischen SB-Mittelblock und 65 Vol.-% PS und aus einem SBS-Sternblockcopolymer mit 74 Vol.-% PS und fanden mikro- und makrophasenseparierte Regionen innerhalb der Strukturen, wobei die Blendkomponenten jeweils mikrophasenseparierte Morphologien ausbilden. In entsprechenden spritzgegossenen Proben ist die Makrophasenseparation durch die Scherkräfte und die schnelle Abkühlung unterdrückt und alle Zusammensetzungen sind mikrophasensepariert. Die Scherkräfte bewirken eine Orientierung der Strukturen in Spritzgussrichtung. Durch die Orientierung der Mikrostruktur werden die Eigenschaften der Materialien wie z.B. die Doppelbrechung, die mechanische Festigkeit oder die Permeabilität, maßgeblich beeinflusst. In früheren Untersuchungen von Yamaoka [116] wurde in gepressten Blends aus einem SBS-Sternblockcopolymer und einem PMMA/PS-Diblockcopolymer ebenfalls Makrophasenseparation festgestellt. Dagegen sind in gepressten SBS-Sternblock-/PS-Blends und SBS-Sternblock-/S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends von Knoll und Nießner [106] die Komponenten miteinander mischbar und bilden mikrophasenseparierte Morphologien aus.

2.7. Mechanisches Verhalten

2.7.1. Spannungs-Dehnungs-Verhalten in amorphen Polymeren

In amorphen Polymeren wird das mechanische Verhalten im Wesentlichen durch die Stärke der Bindungen zwischen den Ketten, d.h. durch van-der-Waals-, Dipol- oder Wasserstoffbrückenbindungen gekennzeichnet. Die Geometrie der Moleküle hat einen bedeutenden Einfluss auf die plastische Verformung in einem Material, da sie das freie Volumen bestimmt. Bei einem großen freien Volumen können molekulare Umordnungsprozesse beim plastischen Fließen leichter ablaufen [117]. Da die Bindungen zwischen den Ketten schwächer sind als die kovalenten Bindungen innerhalb der Kettenmoleküle, lassen sie sich bereits bei niedrigeren Temperaturen durch thermische Fluktuationen überwinden, was zu einer Zeitabhängigkeit der Verformung bereits bei Raumtemperatur führt. Diese Zeitabhängigkeit gilt sowohl für den elastischen als auch für den plastischen Bereich der Deformation, weshalb sich Polymere viskoelastisch und viskoplastisch verhalten. Die Gesamtverformung von Polymeren im Zugversuch setzt sich demnach aus der linear elastischen, der linear viskoelastischen, der nichtlinear viskoelastischen, der viskoplastischen und der plastischen Verformung zusammen. Im linear elastischen Bereich gilt das Hookesche Gesetz und es kommt zur Vergrößerung der atomaren Abstände und Valenzwinkel im Makromolekül, ohne dass chemische Bindungen aufgebrochen werden. Dieser Bereich entspricht bei Thermoplasten einer Deformation von $< 0,1 \%$. Wird die Dehnung weiter erhöht, verhält sich das Material linear viskoelastisch, d.h. die Dehnung ist bis etwa $0,5 \%$ reversibel, aber zeit- und temperaturabhängig (Temperatur-Zeit-Superpositionsprinzip, engl.: temperature-time-superposition (TTS) principle [118]). Bei Dehnungen größer als $0,5 \%$ kommt es zu einer Abweichung vom linearen Verhalten. Das Material verhält sich zunächst nichtlinear viskoelastisch wobei die Dehnung sowohl zeit- und temperaturabhängig als auch abhängig von der Höhe der Beanspruchung ist. Bei höheren Spannungen finden molekulare Platzwechselvorgänge statt und das Material beginnt zu fließen, verhält sich also viskoplastisch. Bei noch größeren Spannungen kommt es zur plastischen Verformung, wobei das Material stationären Fließprozessen unterliegt bis es schließlich bricht. Die Dehngeschwindigkeit und die Prüftemperatur beeinflussen das mechanische Verhalten der Polymere signifikant. Ansteigende Dehngeschwindigkeit und abnehmende Prüftemperatur führen zur zunehmenden Versprödung der Polymere. Ursache ist die Temperatur-Frequenz-Superposition, die zur Verschiebung des Glasübergangs der Polymere und damit zur Temperaturabhängigkeit des Moduls führt.

In Abb. 13 sind typische Spannungs-Dehnungs-Kurven von Polymeren dargestellt [119]. Kurve (a) entspricht einem spröden Material mit hauptsächlich elastischem Verhalten, bis durch die Entstehung von Crazes der Kraftanstieg geringer wird und der Bruch bei kleinen Bruchdehnungen erfolgt (z.B. PS und PMMA). Als Crazes werden durch Fibrillen überbrückte Hohlräume mit Dicken von 1-10 μm und Durchmessern von 10-1000 μm bezeichnet. Es handelt sich um rissähnliche Defekte. Im Gegensatz zu Rissen können Crazes Last tragen, da die Fibrillen aus gestreckten Kettenmolekülen bestehen [120,121]. Sprödbrüche erfolgen dann, wenn amorphe Polymere weit unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur beansprucht werden. In dem Fall sind die Bindungen zwischen den Kettenmolekülen sehr stark und das freie Volumen sehr klein. Das hat zur Folge, dass die Ketten nicht gegeneinander abgleiten können. Die Bindungen werden zunächst viskoelastisch gestreckt und es kommt bei weiterer Beanspruchung zum Sprödbbruch.

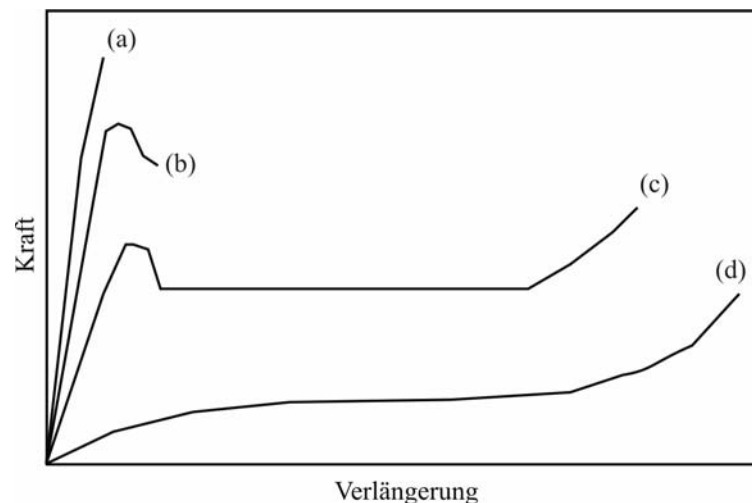


Abbildung 13 Typische Spannungs-Dehnungs-Kurven von Polymeren, nach [119]

Kurve (b) zeigt den Fall eines Einschnürungsbruchs, wobei die Kraft bis zur Streckgrenze ansteigt und danach bis zum Bruch abfällt. Beim Kraftabfall erfolgt eine Einschnürung der Probe und es kommt zur Dehnungserweichung (Bsp. PVC). An der Streckgrenze, die durch die Streckspannung σ_y und die zugehörige Dehnung ε_y definiert ist, erfolgt der Übergang von viskoelastischem zu plastischem Verhalten, also von reversibler zu irreversibler Verformung. Ein solches mechanisches Verhalten tritt dann auf, wenn die Beanspruchungstemperatur nur wenig unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt. Die Kettenmoleküle sind, wenn auch eingeschränkt, beweglicher als im Fall der Kurve (a) und können gegeneinander abgleiten. Die bei diesem Prozess entstehende Wärme führt zu einer lokalen Temperaturerhöhung und erleichtert die plastische Verformung. Es können sich plastische Deformationsstrukturen im

Mikrometerbereich wie Crazes oder Scherbänder ausbilden. Scherbänder treten überwiegend bei Druckbelastungen auf und sind lokalisierte plastische Verformungen, die sich 45° bis 60° zur Belastungsrichtung ausrichten.

Die dritte Kurve (c) zeigt nach dem Erreichen der Streckgrenze einen Abfall der Kraft, welche dann über einen weiten Dehnungsbereich konstant bleibt (Kaltziehen) und durch Halsbildung gekennzeichnet ist. Die Fließzone wandert entlang der Probenlänge und die Molekülketten werden gestreckt und parallel ausgerichtet. Anschließend steigt die Kraft bis zum Bruch wieder an, was als Dehnungserhärtung bezeichnet wird. Die meisten Polymere zeigen dieses mechanische Verhalten, welches bei einer Beanspruchungstemperatur auftritt, welche in der Nähe der Glasübergangstemperatur liegt.

In Kurve (d) wird das typische Verhalten von Elastomeren und thermoplastischen Elastomeren dargestellt. Hierbei erfolgt mit langsamen Kraftanstieg eine homogene Deformation über die gesamte Probenlänge. Bei hohen Dehnungen kann die Kraft bis zum Bruch stark ansteigen. Im allgemeinen werden nur geringe Zugfestigkeiten und Moduli erreicht, die Dehnungen können jedoch weit über 1000 % liegen. In amorphen Polymeren tritt dieses gummiartige Verhalten oberhalb der Glasübergangstemperatur auf.

2.7.2. Mechanische Eigenschaften und Deformationsmechanismen von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und deren Blends

Wie bereits in Kap. 2.6 erwähnt, verhalten sich SBS-Triblockcopolymere mit geringeren PS-Gehalten aufgrund ihrer speziellen Struktur ähnlich wie vulkanisierter Kautschuk, obwohl sie sich im nicht-vulkanisierten Zustand befinden. Die mechanischen Eigenschaften zeichnen sich durch eine Kombination von hoher Festigkeit, hohen Dehnungen und eine schnelle, fast vollständige Relaxation bei Entlastung aus [99]. Die Eigenschaften rühren daher, dass sich in SBS-Triblockcopolymeren Polystyrolbereiche bilden, die über die Polybutadienmatrix miteinander verbunden sind und eine Art physikalische Vernetzung hervorrufen [122]. Nach Holden und Legge [123] wirken die harten PS-Domänen als Verstärkungspartikel, die fest mit der Elastomermatrix verbunden sind. Die Größe der PS-Domänen beträgt etwa 30 nm und entspricht damit der Größe von verstärkenden Füllstoffen in konventionellen Elastomeren. Haben Blockcopolymere die umgekehrte Blockstruktur BSB, können zwar hohe Dehnungen aber nur geringe Zugfestigkeiten erreicht werden, da die PB-Kettenenden entschlaufen und aneinander abgleiten können. Erst kürzlich demonstrierten Winey und Mitarbeiter [124] an SIS- und ISI-Triblockcopolymeren, dass bei gleichem Molekulargewicht, gleicher Zusammensetzung und Morphologie der E-Modul für SIS-Triblocke deutlich höher liegt als für ISI-Triblocke. Gegenüber SB-Diblocken mit etwa 25-30 Vol.-% PS liegt die Festigkeit in

SBS-Triblockcopolymeren um etwa das sechsfache höher (30 MPa), während Bruchdehnungen von 800 - 1000 % erreicht werden können [125,126]. In entsprechenden Diblockcopolymeren kann sich kein effektives physikalisches Netzwerk ausbilden, da die elastomeren Moleküle nur an einem Ende vernetzt sind. Daher zeigen Diblöcke relativ sprödes Verhalten, auch bei höheren Molekulargewichten. Der dominierende Deformationsmechanismus in solchen Diblockcopolymeren wird durch ein Cavitationsmodell beschrieben [127]. Dabei geht die Deformation und Hohlraumbildung von den PB-Domänen aus und es erfolgt eine anschließende plastische Deformation der PS-Matrix, was zur Ausbildung einer zellartigen Deformationsstruktur führt. Das Crazewachstum wird von den PB-Domänen kontrolliert.

In Abb. 14 ist das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von SBS-Blockcopolymeren in Abhängigkeit des PS-Gehaltes und damit für verschiedene Morphologien gegenübergestellt [126].

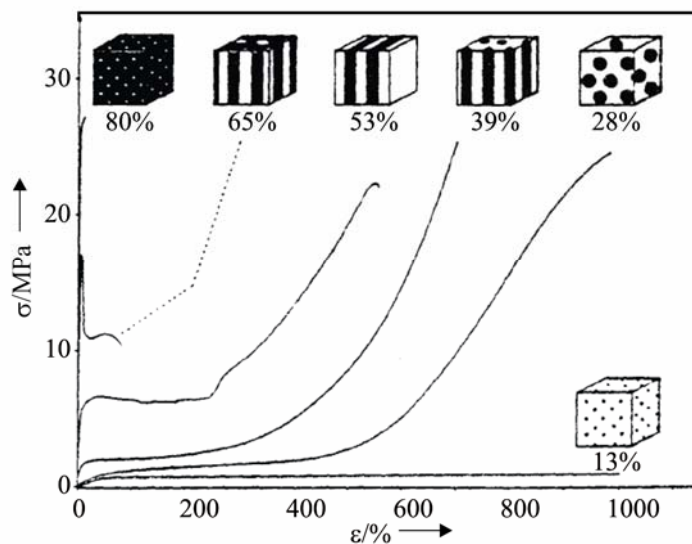


Abbildung 14 Spannungs-Dehnungs-Verhalten von SBS-Blockcopolymeren in Abhängigkeit des PS-Vol.-Gehaltes für verschiedene Morphologien, nach [126]

Bei geringen PS-Gehalten von 10 bis 15 Vol.-% bilden sich sphärische PS-Domänen mit relativ großen Domänenabständen in einer PB-reichen Matrix aus und das Blockcopolymer verhält sich wie ein schwach vernetzter Kautschuk. Eine Zunahme des PS-Gehaltes bis zu 30 Vol.-% führt zur Bildung von PS-Kugeln in einer kubisch-raumzentrierten Struktur. Die Abstände zwischen den Domänen sind geringer, so dass sie als physikalische Vernetzungspunkte wirken können. Das Blockcopolymer weist mechanische Eigenschaften ähnlich derer eines vernetzten Elastomers auf, wobei die Zugfestigkeit stark ansteigt. Bei weiterem Anstieg des PS-Gehaltes bis auf 40 Vol.-% bildet sich eine zylindrische Struktur aus

und die Festigkeit kann weiter ansteigen. Bei gleichen Volumenanteilen von PS und PB im Triblockcopolymer entsteht eine lamellare Morphologie. Es kommt zur Ausbildung einer deutlichen Streckgrenze und zur Verringerung der Bruchdehnung im Zugversuch. Mit weiter ansteigendem PS-Gehalt entwickeln sich inverse Morphologien mit PB-Domänen verteilt in einer PS-Matrix aus. Das Material verliert zunehmend seinen elastomeren Charakter und verhält sich thermoplastisch, was sich in der hohen Streckspannung und den stark verringerten Bruchdehnungen aufgrund der Lokalisierung der Deformation widerspiegelt. Bei weiterer Zunahme des PS-Gehaltes (≥ 80 Vol.-%) wird das Material spröde und erfährt lokale Deformationen durch die Ausbildung von Crazes, welche in der PS-Matrix initiiert werden [128].

Durch die Änderung der Molekulargewichte und Volumenanteile in SBS-Triblockcopolymeren können die Blockzusammensetzung und Blockgröße variiert und damit die mechanischen Eigenschaften stark beeinflusst werden. Ist das Molekulargewicht der Polystyrolphase hoch genug, um die Bildung stark phasenseparierter Domänen zu gewährleisten, sind die mechanischen Eigenschaften der SBS-Blockcopolymeren nicht mehr von deren Molekulargewicht abhängig. Mit steigendem PS-Gehalt wird ein signifikanter Anstieg der Zugfestigkeit beobachtet, der mit einer stärkeren Phasenseparation der PS-Domänen, d.h. einer geringeren Phasenmischbarkeit und geringeren Verformung durch die PB-Phase begründet wird [129].

Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit den Deformationsmechanismen in SBS-Blockcopolymeren [105,126,130-136]. Pakula et al. [135] untersuchten die durch Deformation verursachten strukturellen Änderungen in orientierten SBS-Triblockcopolymeren mit zylindrischen PS-Domänen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung. Die ablaufenden Deformationsprozesse werden bei geringen Deformationen stark von der anfänglichen Orientierungsrichtung der Zylinder gegenüber der Deformationsrichtung bestimmt. Dabei kommt es in Abhängigkeit der Orientierungsrichtung der Zylinder zu Fließprozessen, zum Aufbrechen der PS-Zylinder in kleine Zylinderstücke und zu Orientierungsprozessen. Bei höheren Deformationen laufen für alle Ausgangsrichtungen die gleichen Prozesse ab, d. h. die Zylinderstücke werden verformt und orientieren sich schließlich etwa 30° zur Deformationsrichtung in eine sogenannte Chevron-Struktur aus gebrochenen Zylindern. Sakurai [105] und Sakamoto et al. [136] untersuchten mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie Deformationsmechanismen in symmetrischen SBS-Triblockcopolymeren mit einem PS-Gehalt von 56 M.-%, welche unter Anwendung

verschiedener Lösungsmittel lamellare, PB-zylindrische und bikontinuierliche Morphologien, ausbilden. Das lamellare Triblockcopolymer weist die höchste Zugfestigkeit von ca. 25 MPa und eine Bruchdehnung von etwa 500 % auf. In dem Blockcopolymer mit bikontinuierlicher Struktur werden ebenso hohe Dehnungen aber eine geringere Zugfestigkeit von etwa 17 MPa erreicht. Bei einer Struktur mit PB-Zylindern in einer PS-Matrix liegt die Zugfestigkeit nur bei etwa 13 MPa und die Bruchdehnung bei etwa 430 %. In Abhängigkeit von der Morphologie erfolgen unterschiedliche Deformationsprozesse, die in Abb. 15 schematisch dargestellt sind. Bei der lamellaren Struktur kommt es zunächst zu Mikroeinschnürungen in den PS-Lamellen und die Dehnung der PS- und PB-Lamellen findet in Deformationsrichtung statt. Die PS-Mikrodomänen wirken als physikalische Vernetzungspunkte und verformen sich, die PB-Ketten werden dadurch stark gedehnt. Bei weiterer Deformation werden die PB-Ketten orientiert, begleitet durch das Aufbrechen der PS-Domänen und der Orientierung der PS-Ketten, wobei die Spannung stark ansteigt. Bei hohen Deformationen werden die PS-Domänen stark verformt und orientiert, während die PB-Ketten bereits bei geringeren Deformationen ihren maximalen Dehnungszustand erreicht haben. Bei hohen Dehnungen brechen die PS-Lamellen auf und es bildet sich eine Morphologie mit PS-Stücken verteilt in einer PB-Matrix. Dieser Vorgang wird auch als „plastic-to-rubber-transition“ bezeichnet und wurde bereits von Fujimora et al. [137] beobachtet.

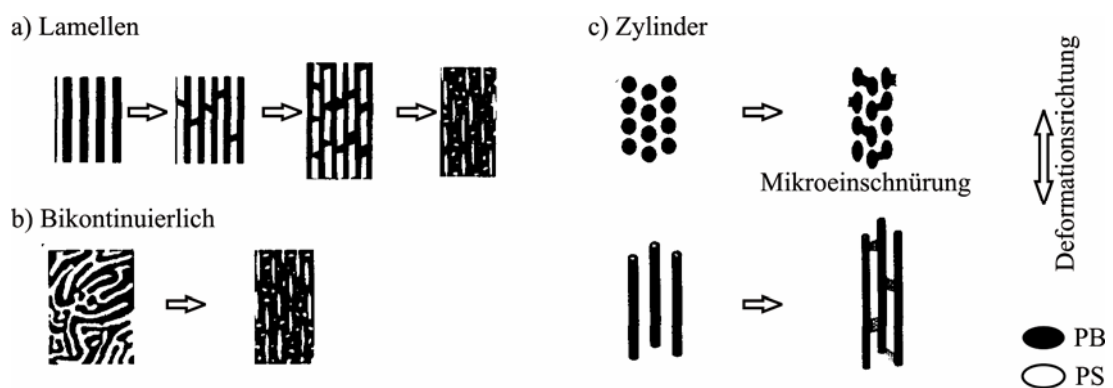


Abbildung 15 Deformationsmechanismen in SBS-Triblockcopolymeren für a) eine Lamellenstruktur, b) eine bikontinuierliche Struktur und c) eine Zylinderstruktur, nach [105]

In dem Blockcopolymer mit bikontinuierlicher Morphologie laufen ähnliche strukturelle Änderungen während der Deformation ab. Die PS-Mikrodomänen brechen jedoch leichter und in kleinere Segmente auf und die PB-Mikrodomänen sind gegenüber Belastung nicht so stabil wie Lamellen. Bei der zylindrischen Struktur werden die PS- und PB-Ketten

kontinuierlich bis zum Bruch orientiert. Da bei dieser Morphologie PB-Zylinder in einer PS-Matrix verteilt sind, steigt nach dem Erreichen der Streckgrenze die Spannung bis zum Bruch kaum noch an. Aufgrund der PB-Zylinder erfolgt nur eine lokale Deformation in der PS-Matrix und es kommt zu Mikroeinschnürungen. Erst bei hohen Deformationen des Materials werden größere Gebiete der PS-Matrix deformiert und brechen auf, d.h. es kommt zur instabilen Rissausbreitung und das Material bricht.

Thomas und Mitarbeiter untersuchten mit Hilfe von SAXS und TEM das Deformationsverhalten von SIS- und SBS-Triblockcopolymeren mit verschiedenen isotropen und orientierten Morphologien [134,138-142]. Nichtorientierte SIS-Triblockcopolymere mit doppelt-gyroider Morphologie zeigen gegenüber den klassischen Morphologien deutlich höhere Streckspannungen und einen stabilen Einschnürungsbereich, was auf eine bessere mechanische Stabilität dieser Struktur hinweist [138]. Sind die Strukturen orientiert, werden fünffach höhere E-Moduli und eine hohe Streckspannung erreicht, wenn die Deformationsrichtung parallel zur Orientierungsrichtung (entspricht der [111]-Richtung der Einheitszelle) liegt, als senkrecht dazu. In senkrechter Richtung bildet sich keine signifikante Streckgrenze aus. Die Hysteresekurve verläuft deutlich niedriger und die Restdehnung ist geringer als bei einer Deformation in Orientierungsrichtung. Die parallele Richtung ist offensichtlich resistenter gegenüber mechanischer Deformation, was sich auf den durchgehenden helikalen PS-Pfad in der doppelt-gyroiden Struktur des Copolymers in dieser Richtung zurückführen lässt [139]. Auch in orientierten Lamellenstrukturen wird für die Deformation parallel zur Orientierungsrichtung der höchste E-Modul und die höchste Streckgrenze erreicht, was mit einem ausgeprägten Einschnürungsbereich verbunden ist [140]. Dabei kommt es zunächst aufgrund der höheren Dehnbarkeit der PB-Domänen zu einer deutlichen stärkeren Orientierung der PB-Lamellen im Vergleich zu den glasartigen PS-Lamellen. Die PS-Lamellen brechen nach und nach zu kleineren Domänen auf, so dass es schließlich zu einer Änderung der Struktur kommt, bei welcher PS-Domänen in einer PB-Matrix verteilt sind. Dieser Prozess ist verantwortlich für die Dehnungserweichung nach der Streckgrenze. Haben die PB-Lamellen ihre maximale Dehnbarkeit erreicht, werden nun die PS-Domänen stark verformt und es kommt zu einem starken Anstieg der Spannung bis zum Bruch der Probe [105,143]. In senkrecht orientierten Lamellen kann sich eine „Chevronstruktur“ ausbilden (Abb. 16) [140,143]. Die PB-Lamellen werden zunächst ausgedehnt und die PB-Ketten parallel zur Deformationsrichtung orientiert. Die PB-Ketten können sich in dieser Position sehr stark ausdehnen. Bei größeren Deformationen werden die Lamellen durch Scherfließen zu einem regelmäßigen Zick-Zack-Muster, der so genannten Chevronstruktur

verformt. Bei hohen Deformationen werden die PS-Lamellen aufgebrochen und die Morphologie besteht, wie auch im Falle paralleler Ausgangsorientierung der Lamellen aus einer stark gedehnten weichen Matrix mit anisotrop gebrochenen PS-Domänen. Im Fall einer diagonalen Ausgangsrichtung der Lamellen, kommt es bei geringen Deformationen zur Ausbildung von Scherbändern. Die Lamellen knicken dabei in Bereichen hoher Spannungskonzentration ab und bilden schmale Bänder, sogenannte „kink bands“, parallel zur Deformationsrichtung, in denen die Lamellen senkrecht dazu ausgerichtet sind. Bei höheren Deformationen werden die Lamellen immer mehr in Deformationsrichtung ausgerichtet. Es brechen zunächst die PS- anschließend die PB-Lamellen an den Grenzen der Scherbänder und es bilden sich Hohlräume.

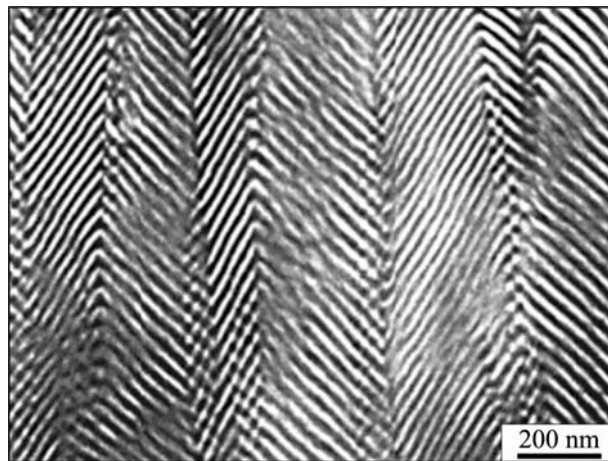


Abbildung 16 TEM-Aufnahme einer Chevronstruktur, welche durch Deformation einer senkrecht orientierten Lamellenstruktur bei einer Dehnung von 300 % in einem SBS-Triblockcopolymer ausgebildet wurde, nach [140]

Bei sehr hohen Deformationen gestaltet sich das Spannungs-Dehnungs-Verhalten für alle drei Ausgangsorientierungen gleich. Es erfolgt ein Übergang vom elastisch-plastischen Verhalten zu gummiartigen Verhalten („plastic-to-rubber-transition“). Dies resultiert aus dem Aufbrechen der PS-Lamellen und führt damit zur Entlastung der PB-Lamellen, welche sich nun in Zug oder Scherung ungehindert dehnen können. Der Prozess der Dehnungserhärtung, der durch einen starken Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurve gekennzeichnet ist, wird durch das fortlaufende Aufbrechen der glasartigen PS-Domänen bestimmt. Cohen et al. [140] zeigten, dass dieser Prozess für die diagonale Deformation am stärksten ausgeprägt ist, da in diesem Fall die Lamellenbruchstücke am größten sind und bei höheren Dehnungen noch eine weitaus stärkere Fragmentierung der PS-Domänen erleiden. Die Ausbildung einer Chevron-Struktur konnte auch bei der Deformation von orientierten hexagonalen Zylinderstrukturen

von Honeker et al. mittels Synchrotron-SAXS und TEM nachgewiesen werden [141,142]. Sie entwickelten ein dreidimensionales Deformationsmodell, welches die Wechselwirkung zwischen zwei „Kinken“-Gebieten bei hoher Dehnung zeigt [142]. Die Entstehung von Scherbändern in lamellaren Blockcopolymeren wurde von Winey und Mitarbeitern [144-146] in mehreren Veröffentlichungen diskutiert. Darauf soll an dieser Stelle nicht im Detail eingegangen werden.

Die mechanischen Eigenschaften von Blockcopolymeren werden signifikant durch die molekulare Architektur und die Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen den Blöcken bestimmt. Adhikari et al. [147,148] untersuchten SBS-Triblock- und SB-Sternblockcopolymere mit 74 Vol.-% PS mit scharfen und verschmierten Grenzflächenübergängen. Dabei konnte eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Duktilität der Blockcopolymere mit verschmiertem Grenzflächenübergang gegenüber Materialien mit scharfen Übergang nachgewiesen werden, was mit der ansteigenden Grenzflächendicke und den morphologischen Unterschieden begründet wird. Während ein SBS-Triblockcopolymer mit 74 Vol.-% PS sprödes Verhalten zeigt, kann durch Änderung der molekularen Architektur in ein asymmetrisches Sternblockcopolymer die Duktilität signifikant erhöht werden [148]. Werden im SBS-Triblockcopolymer der PB-Block durch einen statistischen SB-Mittelblock ersetzt und die PS-Außenblöcke verkleinert, kann ein thermoplastisches Elastomer erzeugt werden, das hohe Bruchdehnungen von 550 % erreicht [107]. Bates und Mitarbeiter [149] untersuchten das mechanische Verhalten von Pentablockcopolymeren, die aufgrund ihres größeren Brücken/Schlaufen-Verhältnisses (siehe Kap. 2.3) im Vergleich zu entsprechenden ABA-Triblocken eine deutlich erhöhte Duktilität aufweisen (Abb 17).

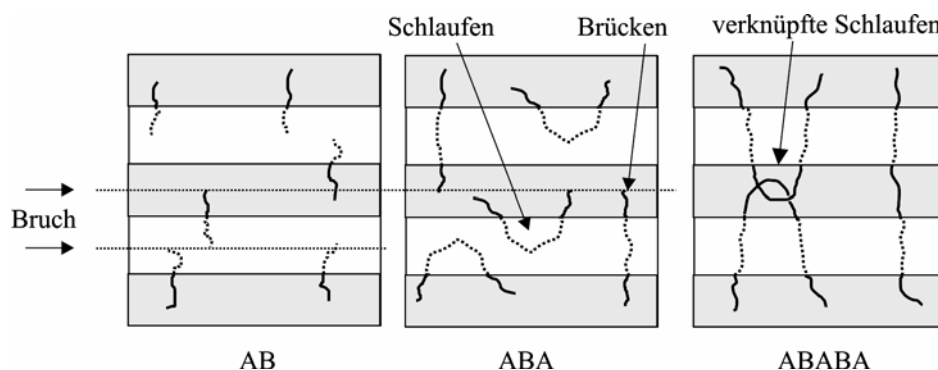


Abbildung 17 Molekulare Architektur von lamellaren AB-Diblock-, ABA-Triblock- und ABABA-Pentablockcopolymeren, die gestrichelten Linien symbolisieren die Bruchebenen, welche in Domänen mit unverschlaufenen und nicht brückenbildenden Blöcken auftreten, nach [149]

Michler und Mitarbeiter [150] fanden einen neuen wirksamen Deformationsmechanismus in SB-Sternblockcopolymeren mit lamellarer Morphologie. Unter Zugbelastung werden die PS-Lamellen zusammen mit den angrenzenden PB-Lamellen bis zu einer Dehnung von 300 % homogen deformiert, ohne die Bildung von Hohlräumen oder Mikroporen. Dieser Effekt wird als „thin-layer yielding“ bezeichnet und tritt in dünnen PS-Lamellen auf, deren Volumen zu klein ist, um Crazes zu bilden. Die kritische PS-Lamellendicke für Crazeffibrillen beträgt etwa 20 nm. Ursache für dieses Deformationsverhalten sind unter anderem die physikalische Vernetzung der Moleküle und die Brückenbildung, die aufgrund der hohen Anzahl an PS-Armen auch bei niedrigen Molekulargewichten stattfinden. Im Gegensatz dazu verhalten sich SB-Diblocke bis zu einem Molekulargewicht von etwa 100 000 g/mol spröde (siehe Abb. 17). Bei höheren Molekulargewichten nimmt auch die Lamellendicke zu und die Bedingungen für „thin-layer yielding“ werden nicht erfüllt.

Nur wenige Arbeiten beschäftigen sich mit dem mechanischen Verhalten von Mischungen aus Blockcopolymeren oder Mischungen aus Blockcopolymeren mit Homopolymeren. Yamaoka [151] fand in Blends aus einem duktilen SBS-Triblockcopolymer und einem spröden Methylmethacrylat-Styrol- (MS-) Diblockcopolymer im Bereich von 10 bis 30 M.-% MS-Anteil ein Maximum der Kerbschlagzähigkeit, also eine Zähigkeitssteigerung gegenüber dem reinen SBS-Triblockcopolymer um etwa 300 %, während die Zugfestigkeit erst ab einem MS-Anteil von > 40 M.-% signifikant ansteigt. Die Herstellungsbedingungen beeinflussen die mechanischen Eigenschaften signifikant, da es in Abhängigkeit der Prozessparameter im Extruder zu Änderungen der Morphologie kommt. Adhikari und Mitarbeiter [115] untersuchten die mechanischen Eigenschaften von SB-Sternblockcopolymer/S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends, wobei sich mit ansteigendem Triblockcopolymer-Anteil die Deformation von hauptsächlich plastischem Verhalten zu hauptsächlich elastomeren Verhalten ändert. Das ist mit einer nahezu linearen Abnahme des E-Moduls und der Streckspannung verbunden, während die Bruchdehnung linear ansteigt. In Lösungsfilmen ist die Streckspannung niedriger und weniger ausgeprägt als in spritzgegossenen Proben, wobei diese Blends nur teilweise mischbar sind und Makrophasenseparation zeigen. In spritzgegossenen Blends wird die Makrophasenseparation durch die Scherkräfte in der Schmelze unterdrückt und die Proben in Orientierungsrichtung der Mikrodomänen belastet, was zu ausgeprägten Streckspannungen bis zu einem Triblockcopolymer-Anteil von 60 M.-% führt. In bruchmechanische Untersuchungen wurden zwei Spröd-Zäh-Übergänge in diesen Blends gefunden. Der erste tritt bei einem TPE-Anteil von 20 M.-% auf. Der zweite erfolgt bei 60 M.-% und wird als Zäh-Hochschlagzäh-Übergang bezeichnet [152].

Studien an Sternblockcopolymer/Polystyrol-Blends [109,153] ergeben zwei prinzipiell verschiedene Deformationsmechanismen in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen. In makrophasenseparierten Lösungsfilmen wirken die PS-Einschlüsse wie steife Partikel in der weichen Sternblock-Matrix. Aufgrund der hohen Spannungskonzentration an den Polen der Partikel, d.h. entlang der Belastungsrichtung, kommt es zur Fibrillierung der Struktur und zur Bildung von Mikroporen. Die Mikroporen wachsen zu Rissen zusammen und die folgende Ausbreitung der Risse führt schließlich zum Bruch. In mikrophasenseparierten Spritzgussproben nimmt mit steigenden Polystyrol-Anteil die PS-Lamellendicke linear zu. Bei Blends mit 20 M.-% PS erfolgt ein duktil-spröd-Übergang, der sich in einer starken Abnahme der Dehnung ausdrückt und mit einer Änderung des Deformationsmechanismus von homogener plastischer Deformation zur Bildung von craze-artigen Zonen verbunden ist. Der Übergang zum Crazing erfolgt bei einer PS-Lamellendicke von etwa 30 nm.

2.8. Grundlagen der Bruchmechanik

Die Bruchmechanik (BM) dient der Charakterisierung von Versagensmechanismen in rissbehafteten Bauteilen bzw. Proben. Sie basiert auf der Annahme, dass das Versagen durch Bruch aufgrund der Bildung von Rissen und Fehlstellen im Material und deren Ausbreitung eintritt. Drei charakteristische Belastungsfälle bzw. Rissöffnungsarten (Modi I bis III), welche durch die Lage des Spannungsfeldes zum Riss definiert sind, werden unterschieden. Im Modus I erfolgt die Rissöffnung durch Zugbelastung senkrecht zu den Rissflächen. Im Modus II führt Scherbelastung, im Modus III Torsionsbelastung zum Gegeneinanderreiben der Rissflanken und die äußere Arbeit wird teilweise in Reibarbeit umgewandelt. Es können auch Mischformen der verschiedenen Modi auftreten. Modus I hat die größte Bedeutung in der Praxis erlangt. Es wurden verschiedene Konzepte entwickelt, die in Abhängigkeit vom Verformungsverhalten rissbehafteter Körper angewandt werden. Dabei werden die Konzepte der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM), zu der die klassische LEBM, die LEBM mit Kleinbereichsfließen und das Äquivalentenergie-Konzept zählen, die Fließbruchmechanik (FBM) mit dem CTOD-Konzept und dem J-Integral-Konzept, die „Post-Yield“-BM mit dem „Essential Work of Fracture“-Konzept und das plastische Grenzlast-Konzept unterschieden (Abb. 18).

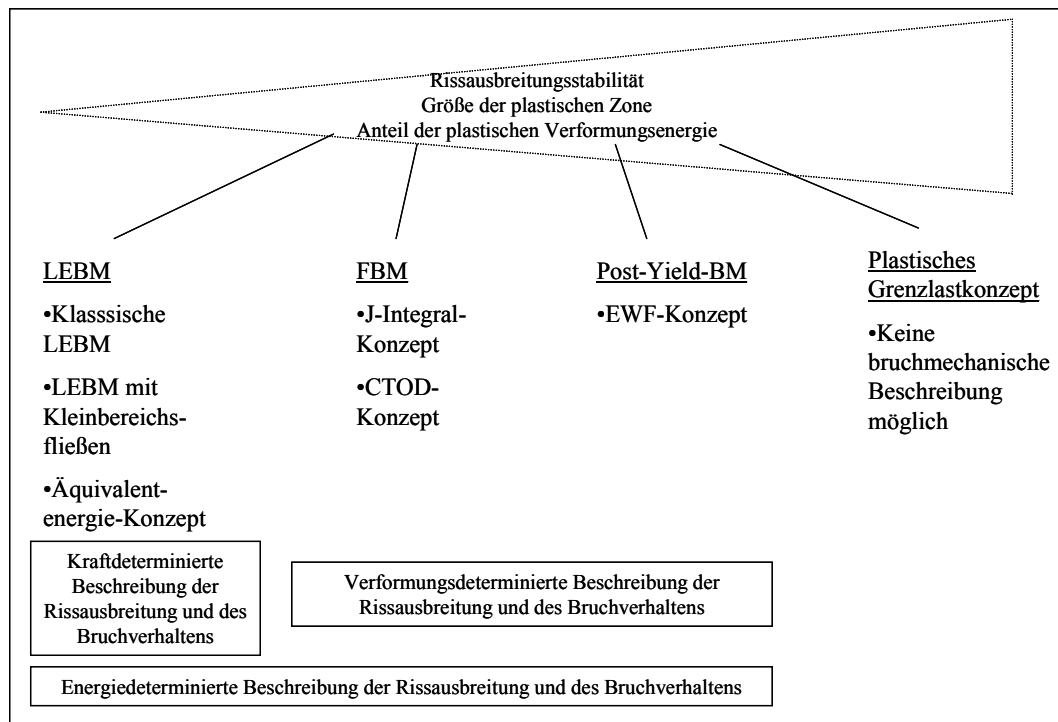


Abbildung 18 Übersicht der bruchmechanischen Konzepte

2.8.1. Linear-elastische Bruchmechanik

Die LEBM-Konzepte ermöglichen eine quantitative Beurteilung des Versagensmechanismus auf der Basis von kraft- bzw. spannungsdeterminierten Bruchzähigkeiten, da in die Bestimmungsgleichungen nur Kraft- bzw. Spannungsmessgrößen eingehen [154]. Die klassische LEBM dient der Charakterisierung von Werkstoffen mit ausschließlich linear-elastischem Verhalten. Die LEBM mit Kleinbereichsfließen berücksichtigt eine im Verhältnis zur Risslänge kleine plastische Zone vor der Rissspitze, die sich aufgrund plastischer Verformungen ausbildet. Die wichtigsten Kenngrößen der LEBM sind die von Griffith [155] eingeführte Energiefreisetzungsrate G , welche auch als Rissantriebskraft bezeichnet wird, und der Spannungsintensitätsfaktor K von Irwin [156], welcher das Spannungsniveau vor der Rissspitze bestimmt. Als Energiefreisetzungsrate wird der zur Schaffung einer neuen Oberfläche verfügbare Energiebetrag bezeichnet [157,158]:

$$G = \frac{1}{B} \left(\frac{dW}{da} - \frac{dU}{da} \right) \quad (14)$$

Dabei ist dW die geleistete äußere Arbeit, dU die Änderung der elastischen Energie, da der Rissfortschritt und B die Probendicke. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_c – auch Risswiderstandskraft genannt, bei der es zum Rissfortschritt kommt, ist definiert als [157]:

$$G_c = 2\gamma_0 \quad (15)$$

G_c ist ein Werkstoffkennwert, der von der spezifischen Oberflächenenergie γ_0 abhängt, nicht aber von Belastungs- oder Geometrie Größen.

Der Spannungsintensitätsfaktor ist definiert als [157]:

$$K = \sigma \sqrt{\pi a Y} \quad (16)$$

wobei σ die äußere Spannung, a die Risslänge und Y ein Geometriefaktor ist, welcher die Bauteilgeometrie und den Rissöffnungsmodus berücksichtigt. Analog zur Energiefreisetzungsrate erfolgt bei einem kritischen Wert, der Riss- oder Bruchzähigkeit K_c , instabile Rissausbreitung. Im ebenen Spannungszustand und bei vollkommen elastischem Materialverhalten stehen die kritische Energiefreisetzungsrate und die Risszähigkeit in folgender Beziehung zueinander [159]:

$$K_c^2 = G_c E \quad (17)$$

Analog gilt für beliebige Spannungen:

$$K^2 = G E \quad (18)$$

Bei Vorliegen eines ebenen Dehnungszustandes gilt für K und G :

$$K^2 = G \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad (19)$$

Das Rissausbreitungsverhalten lässt sich mit sogenannten Risswiderstandskurven grafisch darstellen, bei denen die Spannungsintensität K über \sqrt{a} aufgetragen wird (Abb. 19).

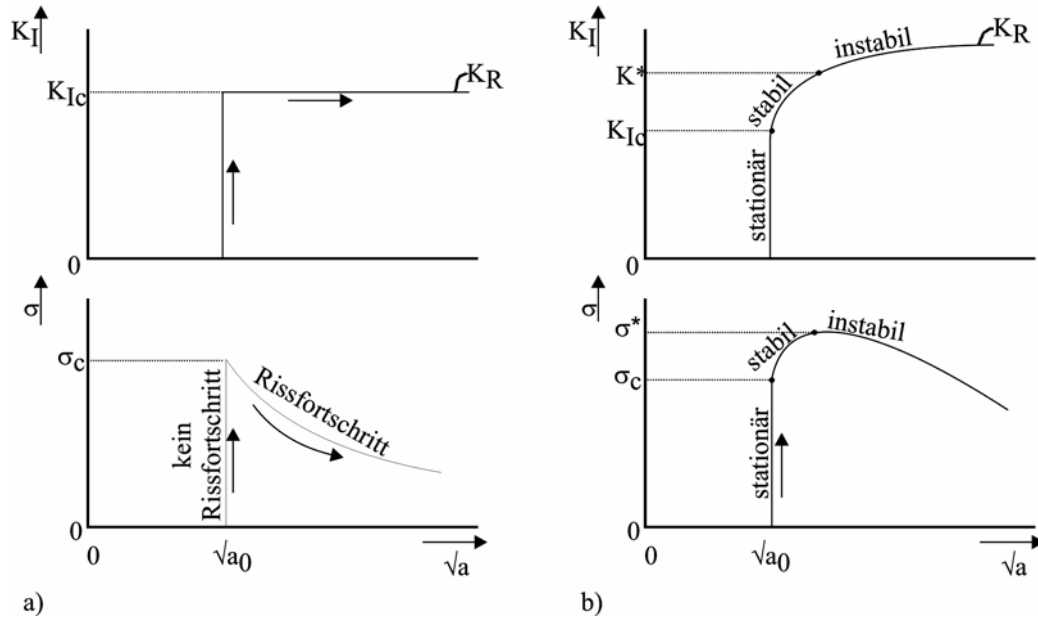


Abbildung 19 Darstellung der Spannungsintensität K und der Spannung σ über der Risslänge \sqrt{a} : a) Rissausbreitungswiderstand bleibt bei Rissfortschritt konstant, b) Rissausbreitungswiderstand nimmt bei Rissfortschritt zu – Verfestigung des Materials; nach [157]

Unter Annahme einer konstanten Risszähigkeit (Abb.19a) setzt der Rissfortschritt bei Erreichen einer kritischen Spannung σ_c ein. Es kommt zu schneller Rissausbreitung unter dem Abfall der Spannung, d.h. zu instabiler Rissausbreitung. Bei vielen Werkstoffen nimmt der Risswiderstand K_R bei einsetzendem Rissfortschritt zunächst zu (Abb. 19b). In diesem Fall setzt der Rissfortschritt bei Erreichen von σ_c ein und kann nur durch weitere Erhöhung der Spannung aufrecht erhalten werden. Dieser Vorgang wird als stabile Rissausbreitung bezeichnet. Instabile Rissausbreitung beginnt dabei erst ab einer maximalen Spannung σ^* .

2.8.2. Fließbruchmechanik

Die Fließbruchmechanik wird auch als elastisch-plastische Bruchmechanik (EPBM) oder Zähbruchmechanik bezeichnet. Sie wird angewandt, wenn die plastische Zone vor der Risspitze nicht mehr klein gegenüber den Proben- oder Rissabmessungen ist. Dabei muss sich das plastische Verhalten auf den Bereich um die Risspitze beschränken und maßgeblich

durch ein umgebendes, elastisches Spannungsfeld bestimmt sein. Die wichtigsten Konzepte sind das verformungs determinierte Crack-Tip-Opening-Displacement-Konzept (CTOD-Konzept) und das energiedeterminierte J-Integral-Konzept. Die beiden Methoden sind äquivalent, d.h. sie können ineinander überführt werden. Das CTOD-Konzept beruht auf der Annahme, dass der Bruchvorgang von der plastischen Verformung an der Rissspitze kontrolliert wird. Die Aufweitung an der Rissspitze wird hierbei als Rissspitzenöffnungsverschiebung (engl.: crack-tip-opening-displacement-CTOD) oder als Rissöffnung δ bezeichnet. Erreicht δ einen kritischen Wert δ_c , kommt es in Abhängigkeit vom Werkstoff und den Beanspruchungsbedingungen zur instabilen oder stabilen Rissausbreitung. Ein Nachteil des CTOD-Konzept ist es, dass es für die Rissspitzenöffnung keine einheitliche Definition gibt und sich die experimentelle Bestimmung von δ_c schwierig gestaltet.

Eine wesentliche Erweiterung der FBM wurde durch die Anwendung des J -Integrals erreicht [160,161]. Das J -Integral ist der wichtigste Kennwert des energiedeterminierten Konzeptes der FBM und wird als Linienintegral mit geschlossenem Integrationsweg um die Rissspitze definiert [159]:

$$J = \int_{\Gamma} (W_e dy - \sigma \frac{du}{dx} ds) \quad (20)$$

mit W_e als elastische Energiedichte, σ als Spannungsvektor, u als Verschiebungsvektor und ds als Wegelement. Γ ist der geschlossene Integrationsweg, der das untere mit dem oberen Rissufer verbindet. Die elastische Energiedichte W_e wird definiert als:

$$W_e = \int_0^{\varepsilon} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad (21)$$

mit σ_{ij} und ε_{ij} als Spannungs- und Dehnungstensoren. Streng genommen gilt Gleichung (20) nur für lineares und nichtlineares elastisches Verhalten, ist aber auch für einsinnige Belastungen anwendbar, bei denen plastische Verformungen auftreten, jedoch keine Entlastungen stattfinden[157].

Wird das J -Integral energetisch als Änderung der potentiellen Energie dU vor der Rissspitze bezogen auf die sich bildende Rissfläche dA (mit $dA = Bda$) interpretiert, gilt:

$$J = -\frac{1}{B} \frac{dU}{da} \quad (22)$$

Diese Gleichung ergibt sich aus Näherungsformeln für Kraft- Verschiebungs-Kurven [159] und ermöglicht die experimentelle Bestimmung des J -Integrals.

Wie auch in der LEBM können in der FBM Risswiderstandskurven zur Beschreibung der unterschiedlichen Phasen der Rissausbreitung als Abhängigkeit eines Belastungsparameters (Rissöffnung δ oder J -Integral) von der Rissverlängerung Δa dargestellt werden (Abb. 20).

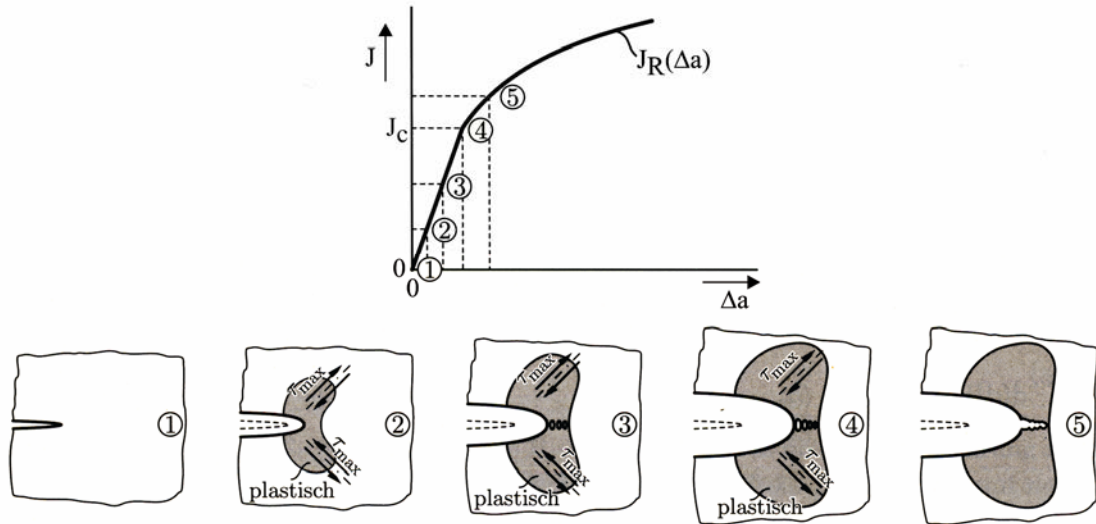


Abbildung 20

$J_R(\Delta a)$ -Risswiderstandskurve für ein duktilen Material bis zur Rissinitiation [157]

In duktilen Materialien kommt es bei zunehmender Beanspruchung zunächst zu einer konzentrierten plastischen Verformung an der Risspitze, welche zu deren Abstumpfung führt (Abb. 20, Bild 2). Der abgestumpfte Bereich wird auch als Stretch-Zone bezeichnet. In der Risswiderstandskurve verläuft dieser Bereich (1 bis 4) linear und wird Rissabstumpfungsgerade genannt. Je kleiner die plastische Zone an der Risspitze ist, desto steiler verläuft die Gerade in diesem Bereich (siehe auch Abb. 19). Aufgrund der hohen Spannungen und der großen plastischen Verformungen an der Risspitze bilden sich Hohlräume, wie in den Bildern 3 und 4 der Abb. 20 dargestellt. Mit weiterer Beanspruchung wachsen diese Hohlräume zusammen und verbinden sich mit dem Riss, was zu einer Rissverlängerung führt (Abb. 20, Bild 5). Dieser Prozess wird als Rissinitiation oder Risseinleitung bezeichnet und setzt bei einem kritischen J -Integralwert J_c ein. Nach der Risseinleitung ändert sich die Steigung der Risswiderstandskurve und der Kurvenverlauf verhält sich näherungsweise nach der Potenzfunktion [159]

$$J = C_1 \Delta a^{C_2} \quad (23)$$

Aus dem Anstieg der Risswiderstandskurve kann der durch *Paris* [162] eingeführte Reißmodul T (engl.: tearing modulus) als Maß für den Widerstand gegen stabile Rissausbreitung bestimmt werden:

$$T = \frac{dJ(\delta)}{da} \frac{E}{\sigma_F^2} \quad (24)$$

Instabiles Risswachstum tritt dann ein, wenn die äußere Belastung σ bei Rissfortschritt da nicht weiter ansteigt, d. h. das wirkende J -Integral muss dem werkstoffabhängigen Rissausbreitungswiderstand J_R entsprechen [157]:

$$J(\sigma, a) = J_R(a) \quad (25)$$

Dabei muss die Bedingung

$$\left. \frac{\partial J(\sigma, a)}{\partial a} \right|_{J=J^*} = \left. \frac{dJ_R(a)}{da} \right|_{J=J^*} \quad (26)$$

erfüllt sein, wobei J^* den Übergang vom stabilen zum instabilen Risswachstum kennzeichnet. Da Entlastungen ausgeschlossen sind, darf das J -Integral nach dem Eintreten des instabilen Risswachstums nicht mehr angewendet werden.

2.8.3. Essential work of fracture-Konzept

Die Methode der “wahren Brucharbeit” (engl.: „essential work of fracture” - EWF) ist 1986 das erste Mal von Mai und Cotterell [163] auf polymere Materialien angewandt worden, nachdem bereits seit den 60er Jahren erste Studien zu diesem Konzept veröffentlicht wurden [164-167]. Sie ist eines der wichtigen Konzepte der „Post-Yield“-Bruchmechanik und eignet sich besonders für hochduktilen Werkstoffverhalten sowie die bruchmechanische Charakterisierung von dünnen Folien und Platten. Karger-Kocsis und Mitarbeiter führten intensive Untersuchungen mit Hilfe der EWF-Methode an unterschiedlichen Materialsystemen, wie z. B. amorphen Copolyestern, PP und PEN durch [168-174]. Frontini und Mitarbeiter [175] untersuchten die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes auf Dreipunktbiegeproben aus ABS. Hashemi [176] wandte die EWF-Methode auf hochschlagfestes Polystyrol (HIPS) an. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf nanostrukturierte Materialien wurde von Lach und Mitarbeitern diskutiert und bestätigt [177,178]. Das EWF-Konzept basiert auf der Annahme, dass unter den Bedingungen des ebenen Spannungszustandes die gesamte Brucharbeit W , welche in der plastischen Zone dissipiert, in zwei Anteile aufgespalten werden kann:

$$W = W_e + W_p = w_e \cdot Bl + \beta w_p \cdot Bl^2. \quad (27)$$

Die Komponente W_e charakterisiert dabei die innere bzw. Bruchprozesszone, die Komponente W_p beschreibt die äußere plastische Zone. Der Parameter β ist der Geometriefaktor für die plastische Zone. Da der eigentliche Bruchprozess in der inneren Zone stattfindet, besitzt der Term w_e , die „essential work of fracture“, die Bedeutung einer rissvorantreibenden Kraft,

ähnlich wie die physikalischen Rissinitiierungswerte im J-Integral-Konzept. Für eine gegebene Prüfkörperdicke verhält sich w_e unabhängig von der Geometrie und ist eine Materialkonstante [179,180]. βw_p wird als „non-essential work of fracture“ bezeichnet und ist ein Maß für den Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung. Für die Ermittlung dieser bruchmechanischen Kennwerte werden mehrere Prüfkörper mit gleicher Geometrie aber verschiedenen Ligamentbreiten monoton belastet. In dieser Arbeit werden doppelseitig gekerbte DENT-Prüfkörper (DENT = double edge notched tension) verwendet (Abb. 21).

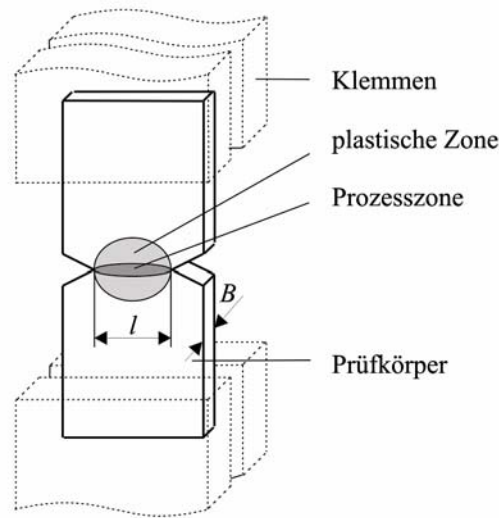


Abbildung 21 DENT-Prüfkörper

Nach dem Dividieren von W durch die Ligamentfläche Bl , mit B = Probendicke und l = Ligamentbreite, wird die spezifische Brucharbeit w erhalten:

$$w = w_e + \beta w_p \cdot l \quad (28)$$

Die spezifische Brucharbeit w wird als Funktion der Ligamentbreite l dargestellt (Abb. 22) und βw_p aus dem Geradenanstieg sowie w_e aus dem Schnittpunkt der Gerade mit der y-Achse ermittelt. Für die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Risseinleitung nach vollständiger Plastifizierung des Ligaments: Wird eine vorgekerbte Probe eines ausreichend zähen Materials belastet, bildet sich eine plastische Zone innerhalb der Ligamentfläche aus, was auf der Spannungsverstärkung in der Nähe der Rissspitze beruht und mit einer Initiierung des Risswachstums verbunden sein kann. Die Gültigkeit von Gleichung (27) ist nur dann gegeben, wenn die vollständige Plastifizierung des Ligaments, der so genannte plastische Kollaps, eintritt, bevor sich der Riss stabil ausbreitet

(Abb. 23a). Das kann entweder optisch oder durch die Analyse des zeitlich aufgelösten lokalen Dehnungsfeldes innerhalb der Ligamentfläche bewertet werden.

2. Selbstähnlichkeit der Kraft-Verlängerungsdiagramme: Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die maximale Kraft F_{max} und die maximale Verschiebung s_{max} proportional zur Ligamentbreite l sind und kann bereits visuell durch die Überlagerung aller Kraft-Verlängerungsdiagramme einer Prüfserie überprüft werden (Abb. 23b). Begrenzt wird die Selbstähnlichkeit entweder durch eine maximale Ligamentbreite l_{max} , bei welcher sich die plastische Zone über den Bereich des Ligaments hinaus ausbildet, oder durch einen Zäh-Spröd-Übergang (allgemein: Spröd-Zäh-Übergang, SZÜ).

3. ebener Spannungszustand (ESZ): Obwohl die EWF-Methode auch für den ebenen Dehnungszustand (EDZ) definiert ist, wird sie vorwiegend im ebenen Spannungszustand angewandt, da nur dort die Gleichungen (27) und (28) vollständig gültig sind. Die Kontrolle erfolgt über die Auftragung der im Kraftmaximum auftretenden nominalen Spannung als Funktion der Ligamentbreite. Ein ebener Spannungszustand liegt dann vor, wenn diese nominale Spannung unabhängig von der Ligamentbreite ist (Abb. 23c). Erreicht wird dieser Zustand durch die Einstellung geeigneter Geometrien am Zugprüfkörper.

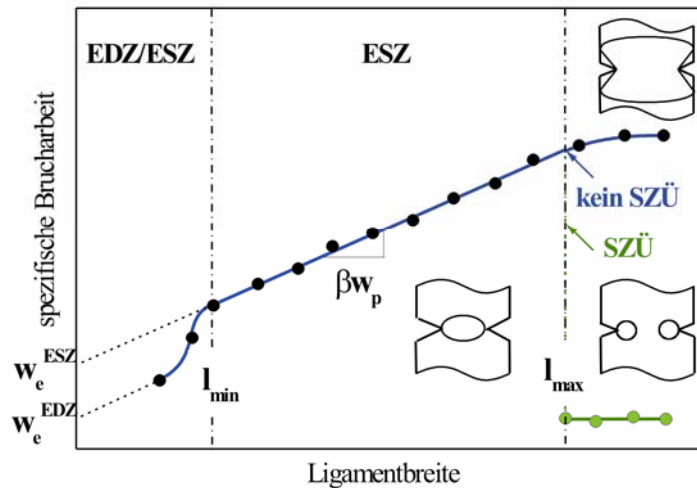


Abbildung 22 spezifische Brucharbeit w als Funktion der Ligamentbreite l zur Ermittlung von w_e und βw_p

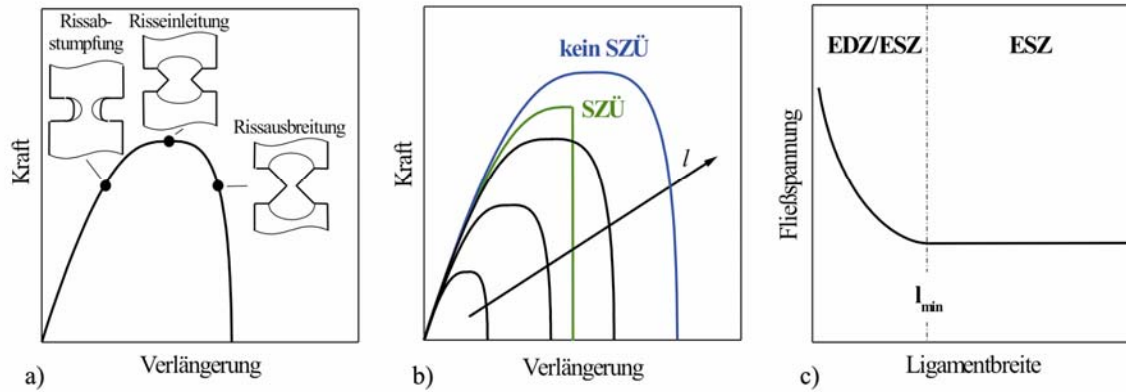


Abbildung 23 Bedingungen für die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes: a) Rissausbreitung nach plastischem Kollaps, b) Selbstähnlichkeit der Kraft-Verlängerungs-Diagramme, c) Ebener Spannungszustand: Fließspannung unabhängig von der Ligamentbreite

Allgemein wird folgende Geometriebedingung für den ESZ in der Literatur angegeben:

$$l_{min} \Rightarrow 3 - 5B \quad (29)$$

$$l_{max} \sim W/3 \quad (30)$$

Dies sind jedoch nur Richtwerte, welche von der Prüfkörperdicke und vom verwendeten Material beeinflusst werden können. In Abb. 22 ist schematisch dargestellt, dass unterhalb einer kritischen Ligamentbreite l_{min} der Übergang in den EDZ erfolgt und oberhalb einer kritischen Ligamentbreite l_{max} ein Übergang von zähem zu spröden Verhalten (SZÜ) erfolgen kann, wenn keine, das Ligament überspannende plastische Zone mehr ausgebildet wird.

Mai und Cotterell [163] zeigten, dass zwischen dem EWF-Konzept und dem J-Integral-Konzept offenbar folgender Zusammenhang besteht:

1) Die essential-work-of-fracture w_e verhält sich äquivalent zum kritischen J-Integral-Wert J_c als ein Maß der Zähigkeit gegenüber Risseinleitung:

$$w_e = J_c \quad (31)$$

2) Die non-essential-work-of-fracture βw_p verhält sich proportional zum Anstieg der J_R -Kurve:

$$\beta w_p = 1/4 \frac{dJ}{da} \text{ (für DENT-Proben)} \quad (32)$$

wobei dJ/da der Anstieg der J_R -Kurve (a —aktuelle Risslänge) ist. Diese Überlegungen werden durch einige experimentelle [181,182] und theoretische Arbeiten [183] bestätigt.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Dynamisch mechanische Analyse

Die dynamisch mechanische Analyse (DMA) wurde für S-SB-S-Triblockcopolymere und S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends angewandt, um nähere Aussagen zum Phasenverhalten und im speziellen zu den Glasübergangstemperaturen dieser Materialien zu erhalten. Die Messungen erfolgten an einem ARES-Rheometer im Torsionsmodus mit einer Probengeometrie von $30 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$. Es wurden dynamische Temperaturversuche im Temperaturbereich von -80 bis $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einer Frequenz von $1,0 \text{ rad/s}$ und einer Dehnungsamplitude von $0,01 \text{ \%}$ durchgeführt, wobei der elastische Modulus (Schubmodul G'), der viskose Modul (Verlustmodul G'') und der Verlustfaktor ($\tan \delta = G''/G'$) gemessen wurden. Das Prinzip der Messung ist in der Literatur [184,185] detailliert beschrieben.

3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Charakterisierung der Morphologie erfolgte mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie, da mit dieser Methode Strukturen bis in den nm-Bereich abgebildet werden können. Die Morphologien der Triblockcopolymere und deren Blends wurden teilweise mittels eines JEOL 2000 – Mikroskops (200 kV) durch die BASF AG und teilweise mittels eines ZEISS EM 912 – Mikroskops (120 kV) durch A. Janke im IPF Dresden charakterisiert. Die Multipfropfcopolymere wurden an einem JEOL 100 CX – Mikroskop (100 kV) von Prof. S. P. Gido an der University of Massachusetts, USA untersucht. Die allgemeine Funktionsweise eines TEM ist in der Literatur beschrieben [186,187].

Die Probenpräparation erfolgte mit Hilfe eines Leica Kryo-Ultramikrotoms. Aus den Proben wurden sehr dünne Filme mit einer Dicke von ca. 80 nm bei einer Temperatur von -110 bis $-130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ geschnitten. Diese Filme wurden auf ein Gitter aufgebracht und die elastomere Komponente (Polybutadien bzw. Polyisopren) mit Osmiumtetroxid (OsO_4) eingefärbt. Damit erscheint in der TEM-Aufnahme die elastomere Phase dunkel. OsO_4 eignet sich sehr gut zur selektiven Kontrastierung ungesättigter Polymere wie PB, da es mit olefinischen Doppelbindungen und leicht oxidierbaren Gruppen reagieren kann.

3.3. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: Small angle X-ray scattering - SAXS) diente zum Nachweis der mittels TEM bestimmten Morphologien, zur Bestimmung der Langperioden sowie zur Charakterisierung struktureller Orientierungen in den untersuchten S-SB-S-Triblockcopolymersystemen. Für die Messungen wurde eine Apparatur mit einem zweidimensionalen Detektor eingesetzt. Dabei erzeugt ein Rigaku-Röntgengenerator mit einer rotierenden Anode und einer Leistung von bis zu 18 kW Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), welche durch einen Monochromatorspiegel monochromatisiert und mittels drei Lochblenden auf ca. 0,6 mm fokussiert wird. Die gestreuten Röntgenstrahlen werden in einem MARCCD-Detektor bei einem Probe-Detektor-Abstand von 1581,7 mm aufgefangen und in elektrische Signale umgewandelt. Die Auswertung der Streubilder erfolgte mit der Fit 2D – Software, wobei die Intensität I als Funktion des Streuvektors \vec{q} ermittelt wurde. Der Streuvektor ist definiert als:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (33)$$

Der Winkel der gestreuten Strahlung ist vom Netzebenenabstand $d(hkl)$ abhängig, was durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben wird:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (34)$$

Aus den Gleichungen 33 und 34 kann der Netzebenenabstand d , welcher auch als Langperiode bezeichnet wird, berechnet werden:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (35)$$

Die Intensität des gestreuten Röntgenstrahls ist definiert als:

$$I(\vec{q}) = I_e \cdot |A(\vec{q})|^2 \quad (36)$$

Dabei ist $A(\vec{q})$ die Amplitude der gestreuten Einzelwellen und I_e die von einem Elektron ausgehende Streuintensität. Eine detaillierte Beschreibung des Prinzips der Röntgenkleinwinkelstreuung ist in der Literatur zu finden [188,189].

3.4. Zugversuch

Zugversuche nach ISO 527 (Prüfkörper-Typ 5A) wurden an einer ZWICK 1456-Universalprüfmaschine im Klimaraum bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden Prüfkörper des Typs 5A mit einer Länge von 80 mm und einer Ligamentbreite von 4 mm aus den Pressplatten bzw. aus den Lösungsfilmen ausgestanzt. An den S-SB-S-

Triblockcopolymeren und deren Blends erfolgten die Prüfungen bei einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min, die Multipfropfcopolymere wurden bei 15 mm/min geprüft. Die Nutzung von hydraulischen Klemmen verhinderte ein Rutschen der Proben aus der Halterung. Mit Hilfe eines Multisens-Wegaufnehmers, der mit einer Auflösung von 0,1 μm arbeitet, konnte die Dehnung im Prüfkörper genau bestimmt werden. Aus der Verlängerung und der aufgebrachten Kraft wurden die technische Dehnung ε und die technische Spannung σ berechnet.

Bruchmechanische Untersuchungen wurden an den S-SB-S-Triblockcopolymerensystemen durchgeführt. Dazu wurden doppelseitig gekerbte (DENT-) Prüfkörper mit einer Probengeometrie von $80 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ hergestellt. V-förmige Vorkerben wurden beidseitig mit einer Kerbmachine eingefräst. Anschließend wurden mittels einer scharfen Rasierklinge Anrisse mit einem Risspitzenradius von 0,2 μm eingebracht, um Ligamentbreiten von 2 bis 10 mm in den Prüfkörpern zu erzeugen. Die Messungen erfolgten bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min bei einer freien Prüfkörperlänge von 40 mm.

3.5. Dehnungsfeldanalyse

Zur Analyse der lokalen Deformationen im Material wurden während der bruchmechanischen Versuche mit einer CCD-Kamera (Auflösung von 1280x1024 Pixel) in regelmäßigen Zeitintervallen Bilder zur Ermittlung des Dehnungsfeldes aufgenommen (Abb. 24). Dazu wurden Bilder verschiedener Deformationsstadien als Funktion der Zeit an jeweils einer Probe einer Prüfserie mit einer Ligamentlänge von 6 mm ausgewertet, unter der Annahme, dass das Deformationsfeld für eine gegebene Ligamentbreite für ein Material immer gleich ist. Zur Anwendung des Rasterverfahrens wurden die Proben mit einer geeigneten schwarzen Tinte besprüht, um ein optisch aktives stochastisches Muster auf der Probenoberfläche zu erhalten. Die Auswertung der erfassten Bilder erfolgte durch ein photogrammetrisches Verfahren unter Verwendung der ARAMIS-Software der Firma GOM [190], welche die Dehnungsstatistik berechnet und die Dehnung in der Probe in Form von Dehnungsverteilungsbildern entlang der Zugbelastungsrichtung anzeigt. Diese eignen sich sehr gut zur Überprüfung des Kriteriums 1 für das EWF-Konzept, wie das in Kap. 2.8.3 diskutiert ist. Danach werden die Bilder mit der zugehörigen Zeit abgeglichen, um die zeitabhängige Dehnungsfeldentwicklung zu beschreiben, die zur Quantifizierung der Dehnungsfelder dient und den Beginn der Ausbildung eines inhomogenen Dehnungsfelds ermitteln lässt, der mit der Rissinitiierung in Zusammenhang steht.

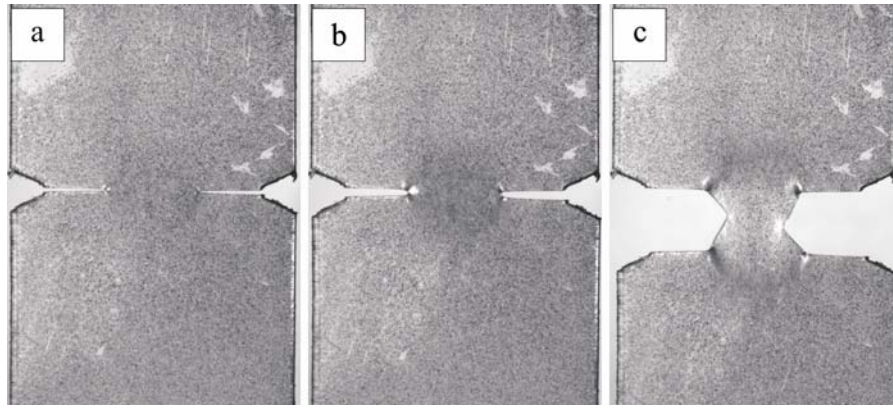


Abbildung 24 On-line Detektion der lokalen Deformation in einem gekerbten LN3-Prüfkörper: a) Anfangsstadium der plastischen Deformation, Rissöffnung, b) im Stadium der Rissinitiierung unter Ausbildung einer plastischen Zone, c) im Stadium der vollständigen Plastifizierung, stabile Rissausbreitung

3.6. Charakterisierung der Rissausbreitungskinetik

Aus den Videoaufnahmen wurden außerdem die Risswiderstandskurven einzelner Proben ermittelt und mit den Ergebnissen der EWF-Methode verglichen. Die Kinetik der Rissausbreitung wurde mit Hilfe bruchmechanischer Parameter wie dem J-Integral und der Rissöffnung δ bewertet, welche auf der elastisch-plastischen Bruchmechanik basieren. Die Rissöffnung δ und der Rissfortschritt Δa wurden direkt aus den Videobildern ermittelt (Abb. 25) und das J-Integral gemäß der ESIS TC4 [191] mittels der Gleichung

$$J = \frac{\eta U}{B(W - a_0)} \quad (37)$$

berechnet, wobei U die Deformationsenergie ist und η eine geometrische Funktion beschreibt, welche für DENT-Prüfkörper gültig ist [192]:

$$\eta = 0,06 + 5,99 \left(\frac{a_0}{W} \right) - 7,42 \left(\frac{a_0}{W} \right)^2 + 3,29 \left(\frac{a_0}{W} \right)^3 \quad (38)$$

a_0 ist die Ausgangsrisslänge (Kerbtiefe), die in diesem Fall ($W-l$) beträgt, B ist die Dicke und W die Breite der Probe. Die Deformationsenergie U entspricht der Fläche unter der Kraft-Verlängerungskurve zu verschiedenen Zeitpunkten der Verformung.

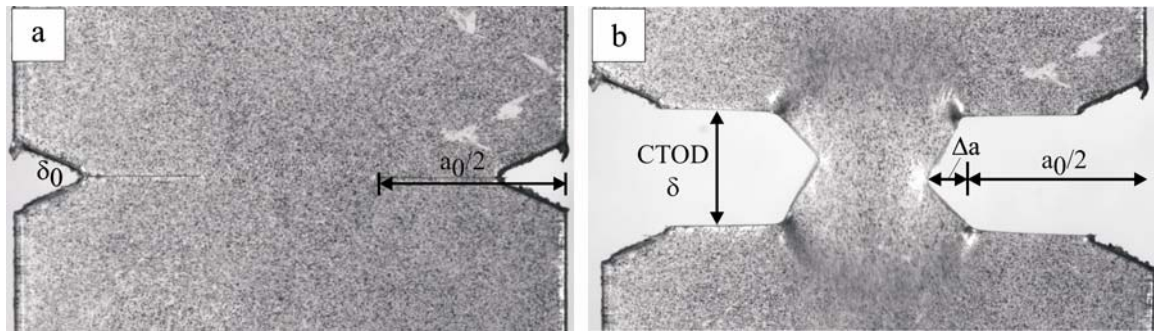


Abbildung 25 Ermittlung der bruchmechanischen Parameter a_0 , Δa und δ (CTOD)

3.7. Rasterelektronenmikroskopie (REM)


Die Bruchflächen der untersuchten S-SB-S-Triblockcopolymere und deren Blends wurden mit einem ZEISS-Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO 435 VP untersucht. Das Mikroskop kann mit einer maximalen Kathodenspannung von 30 kV arbeiten. Die Aufnahmen der Blockcopolymere wurden im Bereich von 5-15 kV erstellt, da bei zu hohen Kathodenspannungen eine Schädigung der Polymeroberfläche auftreten kann. Zur Vermeidung elektrostatischer Aufladungen wurden die Proben mit einer Goldschicht bedampft. Die Grundlagen zur Rasterelektronenmikroskopie sind in [187] beschrieben.

4. Einfluss der Blockzusammensetzung auf die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften von S-SB-S-Triblockcopolymeren

4.1. Untersuchte Materialien

Um den Einfluss der molekularen Architektur, d.h. der Polystyrol (PS)-Außenblockanteile und der Styrol-Butadien (SB)-Mittelblockzusammensetzung auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Triblockcopolymeren näher zu charakterisieren, wurden mehrere symmetrische S-SB-S-Triblockcopolymere mit variierender Blockzusammensetzung untersucht. Die Synthese solcher Styrol-Butadien-Copolymere wird von Knoll und Nießner [106] beschrieben. Sie erfolgt durch schrittweise anionische Polymerisation in Cyclohexan mit Butyllithium als Initiator. Die untersuchten Materialien bestehen aus einem statistischen SB-Copolymer als Mittelblock und aus zwei gleich großen PS-Außenblöcken. In Tab. 1 sind die molekularen Eigenschaften der Triblockcopolymere zusammengefasst. Dabei wird zum einen der PS-Außenblockanteil zwischen 32 M.-% (LN4), 40 M.-% (LN4 168) und 50 M.-% (LN4 170) bei konstantem S/B-Verhältnis im Mittelblock von 1:1 variiert und zum anderen der Butadien-Anteil im Mittelblock bei einer Blockzusammensetzung von 16-68-16 auf ein S/B-Verhältnis von 1:2 erhöht (LN4 172).

Tabelle 1 Molekulare Eigenschaften der S-SB-S-Triblockcopolymere

Material	M _n (g/mol)	PS-Gesamtanteil (M.-%)	PS ₁ /SB/PS ₂ (M.-%)	S/B-Verhältnis im statistischen SB-Mittelblock
LN4	119000	66	16/68/16	1:1
LN4-172	110000	55	16/68/16	1:2
LN4-168	110000	70	20/60/20	1:1
LN4-170	110000	75	25/50/25	1:1
Architektur (schematisch): 			weiß: PS, blau: PB	

4.2. Phasenmischbarkeit und Morphologie in Abhängigkeit der Blockzusammensetzung

Die untersuchten Triblockcopolymere weisen einen PS-Gesamtanteil zwischen 55 und 75 M.-% auf. In LN4 mit 66 M.-% sind die PS-Außenblöcke teilweise mit dem SB-Mittelblock mischbar, was in einer schwach phasenseparierten wurmartigen Morphologie resultiert, wobei PS-Domänen in einer Elastomermatrix verteilt sind (Abb. 26a). Für

klassische SBS-Triblöcke wird bei diesem PS-Gehalt dagegen eine lamellare Morphologie erwartet. Wird der PB-Anteil im Mittelblock auf ein S/B-Verhältnis von 1:2 angehoben, erhöht sich der Wechselwirkungsparameter χ und es findet eine stärkere Phasenseparation statt. Das führt zu einer Änderung der Morphologie in eine Lamellenstruktur (LN4 172) wie in der TEM-Aufnahme in Abb. 26b dargestellt.

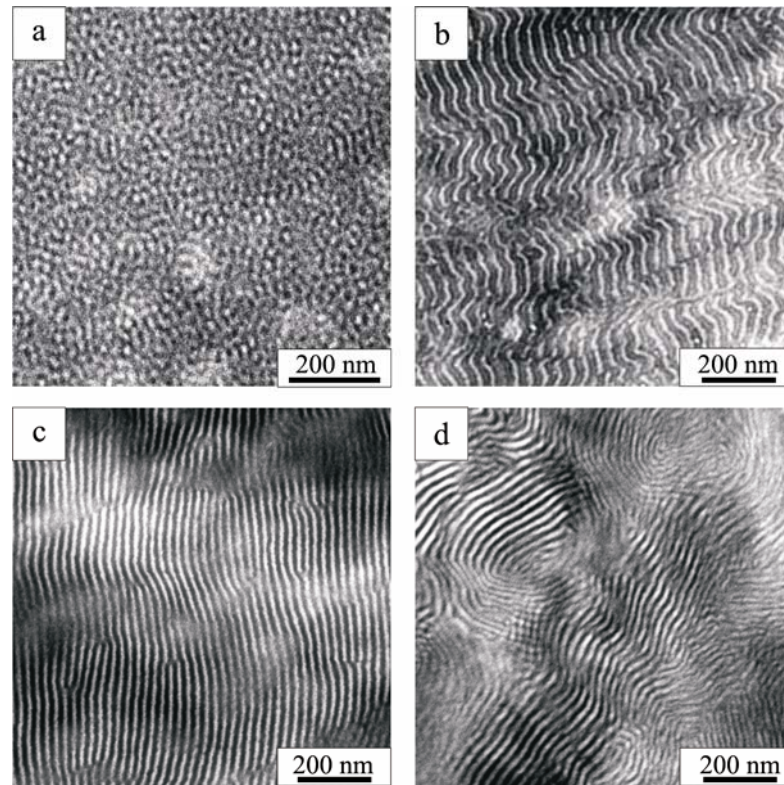


Abbildung 26 TEM-Aufnahmen der Morphologien der S-SB-S-Triblockcopolymere: a) LN4 – wurmartig, b) LN4 172 – lamellar, c) LN4 168 – lamellar, d) LN4 170 – lamellar

Die SAXS-Messungen bestätigen die Ausbildung einer Lamellenstruktur, welche hochgeordnet ist und eine Langperiode von ~ 35 nm aufweist (Abb. 27). Aus den TEM-Aufnahmen konnte für die PB-reiche Lamelle eine Dicke von ~ 22 nm ermittelt werden, während die Dicke der PS-reichen Lamelle ~ 14 nm beträgt. Für LN4 beträgt die Langperiode nur ~ 25 nm, was auf die höhere Phasenmischbarkeit in diesem Triblockcopolymer zurückzuführen ist. Die Ausbildung einer nur schwach phasenseparierten Morphologie ohne Fernordnung wird durch das Auftreten von nur einem Reflex im SAXS-Experiment bestätigt (Abb. 27). Wird der PS-Anteil in den Außenblöcken bei einem konstanten S/B-Verhältnis im Mittelblock von 1:1 um 8 M.-% erhöht (LN4 168), verursacht dies ebenfalls eine Änderung der Morphologie in eine geordnete Lamellenstruktur (Abb. 26c), jedoch mit einer geringeren Langperiode von ~ 28 nm im Vergleich zu LN4 172, wobei die Dicke der PB-reichen Lamelle

~ 14 nm und die Dicke der PS-reichen Lamelle ~ 11 nm beträgt. Eine lamellare Morphologie mit einer Langperiode von ~ 28 nm konnte auch für LN4 170 mit einer Blockzusammensetzung von 25-50-25 gefunden werden, wobei aufgrund des erhöhten PS-Anteils im Vergleich zu LN4 168 die Dicke der PS-reichen Lamelle leicht auf ~ 14 nm ansteigt (Abb. 26d). Für klassische AB-Diblocke und ABA-Triblocke wird bei PS-Anteilen von 70-75 M.-% eine zylindrische Morphologie erwartet. Durch Variation der SB-Mittelblockzusammensetzung kann die Phasenmischbarkeit in S-SB-S-Triblocken beeinflusst und damit die Morphologie verändert werden.

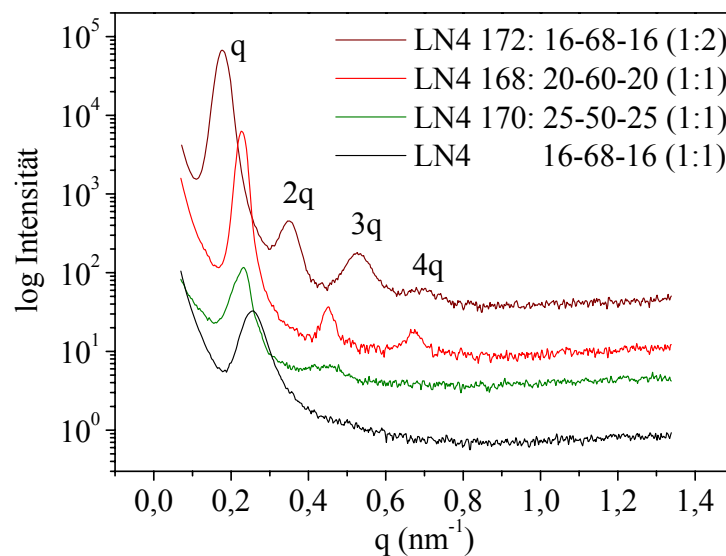


Abbildung 27 Röntgenstreuukurven I/q für S-SB-S-Triblockcopolymeren

Der Walzprozess während der Herstellung der Platten führt zu einer lokalen Orientierung der Lamellenstruktur, welche mit SAXS bestätigt wurde. Jedoch hat diese Orientierung keinen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Triblockcopolymeren, was durch Zugversuche an einer Serie von Pressplatten in zwei Richtungen nachgewiesen werden konnte. Die Orientierung ist über die Platte nicht einheitlich, wie es in der TEM-Aufnahme von LN4 170 zu sehen ist (Abb. 26d), und wird über die Dimension einer Zugprobe offenbar gemittelt, womit kein signifikanter Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften entsteht.

Zur Charakterisierung des Glasübergangs und damit der Phasenmischbarkeit wurden dynamisch mechanische Untersuchungen durchgeführt. In Abb. 28 ist der Speichermodul G' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ über der Temperatur aufgetragen. Zwei Glasübergänge konnten für die untersuchten Triblockcopolymeren gefunden werden, einer für die PB-reiche Phase, welcher den SB-Mittelblock charakterisiert und einer für die PS-reiche Phase, welcher das

Verhalten der PS-Außenblöcke beschreibt. Für die Homopolymere PS und PB liegen die Glasübergangstemperaturen bei $T_{g-PS} \sim 100 \text{ °C}$ bzw. $T_{g-PB} \sim -100 \text{ °C}$. In LN4 sind die kurzen PS-Außenblöcke mit dem SB-Mittelblock teilweise mischbar, was zu einer Verschiebung des T_{g-PS} auf 75 °C führt. Für den SB-Mittelblock liegt die Glasübergangstemperatur (T_{g-SB}) bei -25 °C , was auch für die Triblocke LN4 168 und LN4 170 der Fall ist, welche das gleiche S/B-Verhältnis von 1:1 im Mittelblock aufweisen wie das LN4. Wird der PB-Anteil im Mittelblock auf ein S/B-Verhältnis von 1:2 erhöht, verschiebt sich T_{g-SB} zu niedrigeren Temperaturen auf -55 °C . Aufgrund der höheren Unverträglichkeit des SB-Mittelblocks mit den PS-Außenblöcken in LN4 172 liegt der T_{g-PS} bei 100 °C . Das ist auch für LN4 168 und LN4 170 der Fall, was auf die Bildung einer reinen PS-Phase hinweist. Die erhöhte Unverträglichkeit zwischen den Ketten der Außenblöcke und des Mittelblocks wird von einem Anstieg der komplexen Viskosität begleitet, was in Thunga et al [193] näher diskutiert und von Holden und Legge [123] am Beispiel von SBS-Copolymeren gezeigt wird.

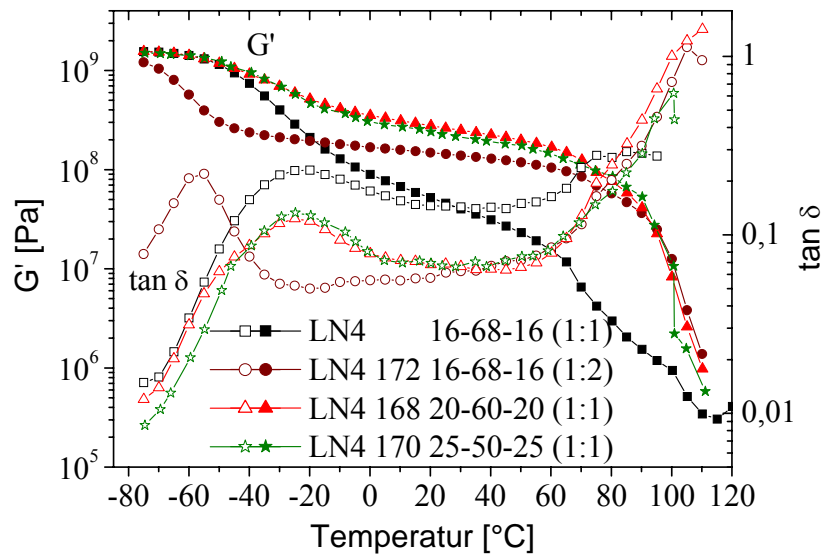


Abbildung 28 Dynamisch mechanische Analyse zur Charakterisierung der Glasübergänge in S-SB-S-Triblockcopolymeren

Zur theoretischen Abschätzung des Glasübergangs des statistischen SB-Mittelblocks (T_{g-soft}) wurde die Fox-Gleichung angewandt [194], unter der Annahme, dass die PS- und die PB-Phase vollständig im SB-Mittelblock gemischt sind:

$$\frac{1}{T_{g-soft}} = \frac{w_{PS}}{T_{g-PS}} + \frac{w_{PB}}{T_{g-PB}} \quad (39)$$

wobei w_{PS} und w_{PB} die Gewichtsanteile der reinen PS- und PB-Phasen repräsentieren. Für S-SB-S-Copolymere mit einem S/B-Verhältnis von 1:1 ergibt sich aus Gleichung (39) ein

theoretischer Glasübergang $T_{g-soft} = -37$ °C. Die DMA-Messungen liefern dagegen einen Wert von -25 °C. Im Fall von LN4 172 mit einem S/B-Verhältnis von 1:2 beträgt $T_{g-soft} = -62$ °C, der experimentell ermittelte Glasübergang liegt bei -55 °C. Der T_{g-SB} der S-SB-S-Triblockcopolymeren ist demnach höher als der theoretisch zu erwartende Wert für T_{g-soft} , was auf die teilweise Mischbarkeit der PS-Außenblöcke mit dem SB-Mittelblock zurückzuführen ist. Die Folge ist ein erhöhter PS-Anteil in der PS/PB-Mischphase sowie eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen.

Zur Abschätzung des tatsächlichen PS-Anteils im SB-Mittelblock wird Gleichung (39) genutzt, indem für T_{g-soft} die experimentell ermittelten Werte T_{g-SB} eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt und zeigen, dass der tatsächliche PS-Anteil im SB-Mittelblock etwas höher liegt als der durch den Polymerisationsprozess eingestellte Wert, wodurch die Annahme gestützt wird, dass eine teilweise Mischbarkeit zwischen den PS-Außenblöcken und dem SB-Mittelblock in diesen Triblockcopolymeren besteht.

Tabelle 2 Experimentelle und theoretische Glasübergänge in S-SB-S-Triblockcopolymeren

Material	T_g (°C; DMA)		T_{g-soft} (°C) berechnet aus Gleichung (39)	PS –Anteil im statistischen SB-Mittelblock	PS Anteil im statistischen SB- Mittelblock berechnet aus Gleichung (39)
	PB- reiche Phase	PS- reiche Phase			
LN4 16-68-16 (1:1)	-25	75	-37	0,5	0,56
LN4-172 16-68-16 (1:2)	-55	100	-62	0,33	0,38
LN4-168 20-60-20 (1:1)	-25	100	-37	0,5	0,56
LN4-170 25-50-25 (1:1)	-25	100	-37	0,5	0,56

Es wurde bereits von anderen Autoren diskutiert, dass die Intensität der $\tan\delta$ -Peaks, die Fläche unter den Peaks sowie der Anstieg des Plateaubereichs in der $G'(T)$ -Kurve Aussagen zur Phasenmischbarkeit liefern [195]. Bei einer Verringerung des PS-Außenblockanteils in Triblockcopolymeren mit einem S/B-Verhältnis von 1:1 kann eine Verbreiterung des $\tan\delta$ -Peaks der PB-reichen Phase beobachtet werden, die mit einem Anstieg der Peakhöhe verbunden ist und auf eine verstärkte Wechselwirkung der zwei Phasen, d. h. auf eine erhöhte Phasenmischbarkeit hinweist, wie es für LN4 im Vergleich zu LN4 168 und LN4 170 der Fall ist (Abb. 28). Huy et al. [196] untersuchten ein sehr ähnliches S-SB-S-Triblockcopolymer und konnten ebenfalls einen breiten $\tan\delta$ -Peak finden. Dieser wird mit dem Einmischen von

PS-Segmenten in PB-Domänen erklärt und resultiert in einem Anstieg des effektiven Volumenanteils der PB-reichen Phase, ohne dass die chemische Gesamtzusammensetzung verändert wird. Für den Speichermodul G' existiert für das in [196] untersuchte Triblockcopolymer kein Plateau, was mit den Ergebnissen des in dieser Arbeit untersuchten LN4 korreliert und auf die schwache Phasenseparation in diesem Material hinweist. Die Ausbildung eines breiten Plateaubereichs des Speichermoduls für LN4 168 und LN4 170 weist auf die Abnahme der Phasenmischbarkeit und damit auf eine Änderung der Morphologie hin. Beide Triblockcopolymere zeigen aufgrund ihres ähnlichen PS-Gesamtanteils und des gleichen S/B-Verhältnisses ähnliches Phasenverhalten. LN4 172 mit einem S/B-Verhältnis von 1:2 im Mittelblock zeigt einen scharfen und hohen $\tan\delta$ -Peak sowie ein ausgeprägtes G' -Plateau, was auf die starke Phasenseparation aufgrund der Unverträglichkeit der PS-Außenblöcke mit dem PB-reichen Mittelblock hinweist und die Ausbildung einer hochgeordneten lamellaren Morphologie zur Folge hat.

4.3. Mechanische Eigenschaften

Das mechanische Verhalten wird stark durch das Phasenverhalten und die Morphologie der S-SB-S-Triblockcopolymere beeinflusst. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der untersuchten Materialien sind in Abb. 29 dargestellt. Die Streckspannung und der E-Modul sind in den Abb. 30a-b aufgetragen. Zum Vergleich sind die Zugversuchsdaten eines asymmetrischen S-SB-S-Triblockcopolymers (LN3) mit lamellarer Struktur (Abb. 39) gegenübergestellt, welches in Kap. 5 im Detail diskutiert wird (Tab. 3). LN4 mit wurmartiger Morphologie weist ein elastomeres Eigenschaftsprofil auf, welches durch den hohen SB-Mittelblock-Anteil verursacht wird, der als Elastomermatrix wirkt und mit den kurzen PS-Außenblöcken mischbar ist. LN4 besitzt einen kleinen E-Modul und keine ausgeprägte Streckspannung sowie eine hohe Bruchdehnung von etwa 580 %. Ein Anstieg des PB-Anteils im Mittelblock auf ein S/B-Verhältnis von 1:2 (LN4 172) führt zu einer signifikanten Erhöhung der Bruchdehnung auf 650 %. Aufgrund der Unverträglichkeit zwischen den PS-Außenblöcken und des PB-reichen Mittelblocks wird in LN4 172 eine lamellare Morphologie ausgebildet, welche zu einer ausgeprägten Streckgrenze und einer deutlichen Erhöhung des E-Moduls führt, obwohl der PS-Gesamtanteil geringer ist als im LN4. Nach dem Erreichen der Streckgrenze bleibt die Spannung bis zu einer Dehnung von 200 % nahezu konstant. In diesem Bereich findet eine teilweise Orientierung der PS-Ketten und eine signifikante Orientierung der PB-Ketten in Belastungsrichtung statt, wie es im Fall orientierter lamellarer SBS-Triblockcopolymere von Sakurai et al. [105] diskutiert wird und

was auch in anderen SBS-Triblockcopolymeren mittels FT-IR-Messungen nachgewiesen wurde [196]. Der Deformationsprozess erfolgt sehr homogen und wird von einer allmählichen Fragmentierung der PS-Lamellen in kleinere Domänen begleitet. Bei weiterer Erhöhung der Deformation auf Dehnungen größer 200 % folgt der Prozess der Dehnungserhärtung, welcher durch die Orientierung der PS- und PB-Ketten sowie durch plastische Deformation der PS-Mikrodomänen charakterisiert wird und zu einem Anstieg der Spannung führt.

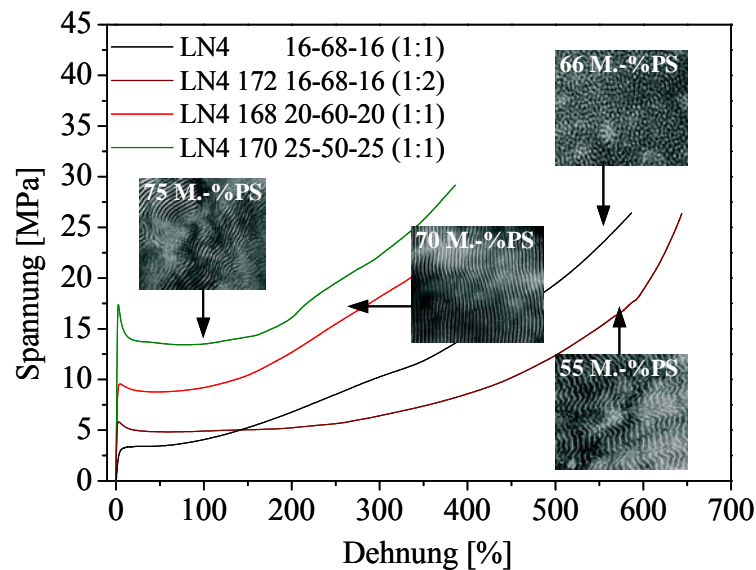


Abbildung 29 Spannungs-Dehnungs-Verhalten der S-SB-S-Triblockcopolymeren

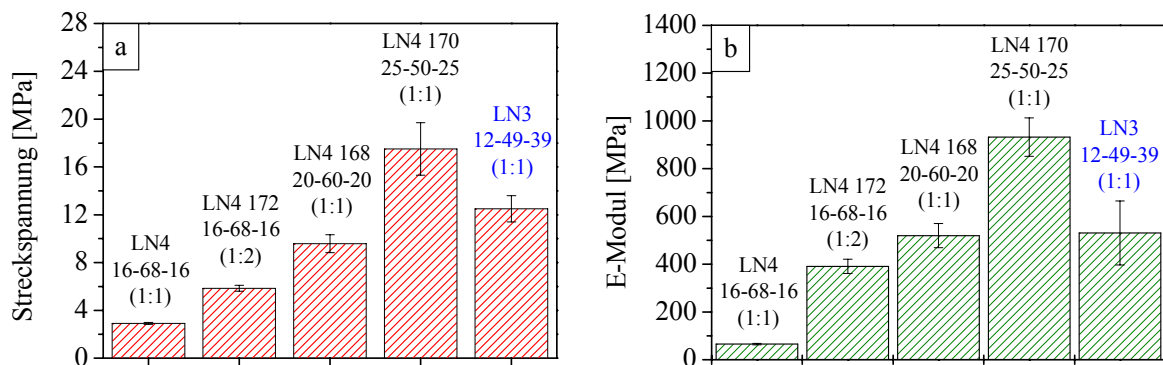


Abbildung 30 Streckspannung (a) und E-Modul (b) der S-SB-S-Triblockcopolymeren

Wird in den Triblockcopolymeren bei konstantem S/B-Verhältnis von 1:1 im Mittelblock der PS-Außenblockanteil auf eine Blockzusammensetzung von 20-60-20 (LN4 168) erhöht, herrscht eine größere Unverträglichkeit zwischen den PS-Außenblöcken und dem

SB-Mittelblock und eine lamellare Morphologie wird ausgebildet. Dies führt zu einem Übergang von elastomerem zu thermoplastischem Verhalten, was durch eine höhere Streckspannung, einen höheren E-Modul und eine geringere Bruchdehnung gekennzeichnet ist.

Eine weitere Erhöhung des PS-Außenblockanteils auf eine Blockzusammensetzung von 25-50-25 (LN4 170) führt zu einer sechsmal höheren Streckspannung und einem zehnmal höheren E-Modul im Vergleich zum LN4. Das Molekulargewicht beider PS-Außenblöcke in LN4 170 ist mit $M_n \approx 55000$ g/mol deutlich höher als das kritische Molekulargewicht (M_e) zur Bildung physikalischer Verschlaufungen ($M_e \approx 19100$ g/mol [197]). Dadurch wird die Bildung von Kettenverschlaufungen stark begünstigt. Aufgrund des höheren Molekulargewichtes der PS-Außenblöcke in LN4 170 im Vergleich zu LN4 168 und LN4 ist demnach der Anteil an Kettenverschlaufungen in LN4 170 höher. Dadurch erhöht sich der Widerstand gegenüber plastischer Deformation, was zu den hohen E-Modul- und Streckspannungswerten führt. Eine Asymmetrie in den PS-Außenblöcken wie in LN3 führt zu einer teilweisen Mischbarkeit des kurzen PS-Blockes mit dem SB-Mittelblock, das heißt, zu einer kleineren effektiv wirksamen PS-Phase und damit zu einer Verringerung der mechanischen Kennwerte im Vergleich zum LN4 170, welches den gleichen PS-Gesamtanteil und das gleiche S/B-Verhältnis im Mittelblock aufweist. Trotz des hohen PS-Anteils von 75 M.-% weist LN4 170 eine überraschend hohe Bruchdehnung von etwa 380 % auf, wogegen in SBS-Triblockcopolymeren bei solchen PS-Anteilen die Bruchdehnung nur etwa 10 % beträgt [196]. Der Prozess des Kaltfließens kann in LN4 168 (bis zu 100 % Dehnung) und in LN4 170 (bis 150 % Dehnung) beobachtet werden, welcher durch lokales plastisches Fließen unter Bildung eines ausgeprägten Einschnürungsbereichs charakterisiert wird, ohne dass die Spannung dabei ansteigt. Das Kaltfließen wird gefolgt von dem Prozess der Dehnungserhärtung, welcher bei LN4 170 stärker ausgeprägt ist als bei LN4 168 und zu höherer Zugfestigkeit führt. Dies kann auf das höhere Molekulargewicht der PS-Außenblöcke in LN4 170 zurückzuführen sein, was in einem Anstieg des PS-Gesamtanteils von 70 auf 75 M.-% resultiert und zu einem stabilisierten Post-Yield-Verhalten führt.

4.4. Bruchverhalten

Die bruchmechanische Untersuchungen erfolgten unter Anwendung des in Kap. 2.8.3 diskutierten EWF-Konzeptes. Mit Hilfe der Videoaufnahmen während des Deformationsprozesses der Proben konnte nachgewiesen werden, dass die erste Bedingung, d.h. die vollständige Plastifizierung des Ligaments vor der Rissausbreitung, erfüllt wird. Eine

detaillierte Diskussion zur damit verbundenen Dehnungsfeldanalyse wird in Kap. 5.6 zu den untersuchten S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends durchgeführt. Die Kraft-Verlängerungs-Diagramme der symmetrischen S-SB-S-Triblockcopolymere sind in Abb. 31 dargestellt. Die Selbstähnlichkeit der Kurven als zweite Bedingung für die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes ist für alle untersuchten Materialien gegeben. Es erfolgte außerdem eine Kontrolle der dritten Bedingung, nach welcher die Fließspannung unabhängig von der Ligamentbreite sein muss und damit auf das Bestehen eines ebenen Spannungszustandes hinweist. Sie wird für alle Materialien im betrachteten Ligamentbereich erfüllt.

Die Kraft-Verlängerungs-Kurven in Abb. 31 verdeutlichen, dass mit zunehmendem PS-Anteil in den Außenblöcken sich das Bruchverhalten von elastomeren (LN4, LN4 172) zu thermoplastischem Verhalten (LN4 168, LN4 170) ändert, was sich in einem signifikanten Anstieg der Kraft sowie der Ausbildung eines deutlichen Kraftmaximums als auch in einer Abnahme der Verlängerung widerspiegelt.

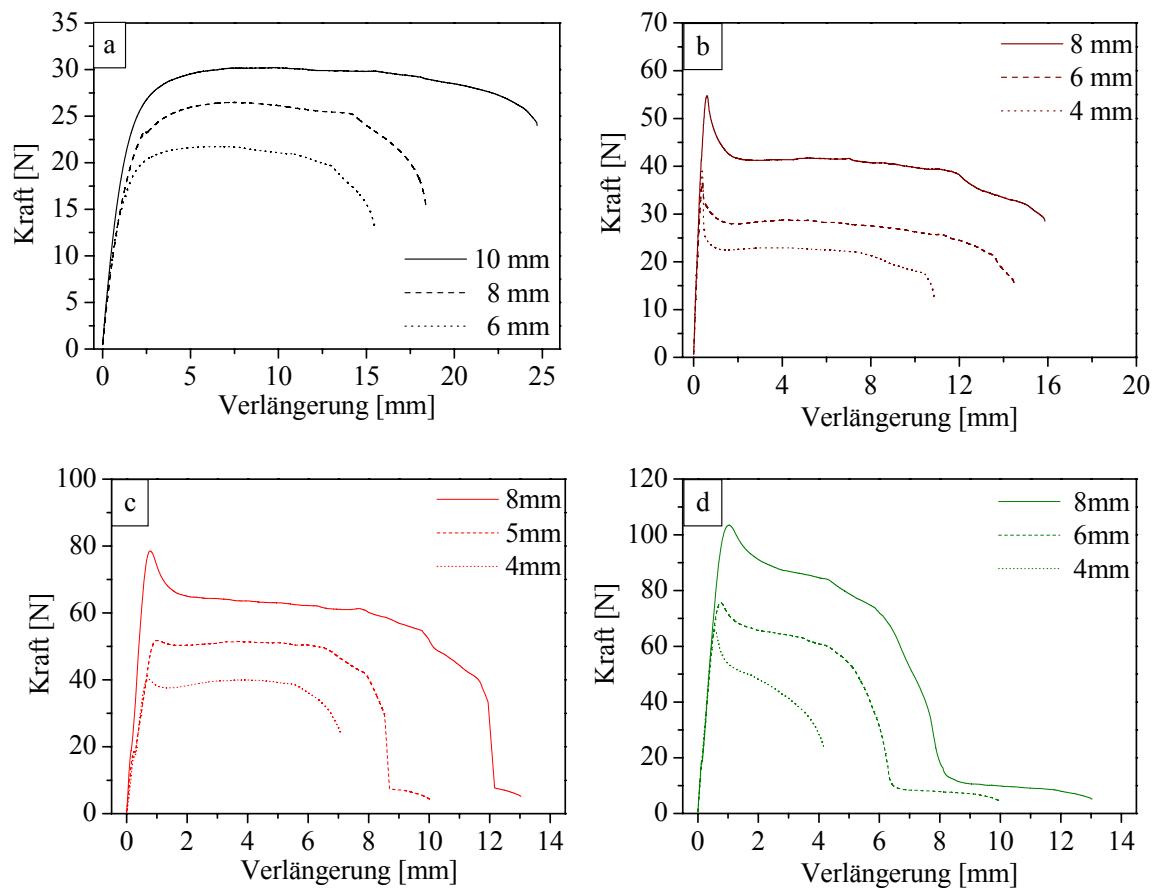


Abbildung 31 Kraft-Verlängerungs-Kurven der S-SB-S-Triblockcopolymere: a) LN4, b) LN4 172, c) LN4 168, d) LN4 170

In Abb. 32 ist das s_{\max}/F_{\max} -Verhältnis, d. h. das Verhältnis von maximaler Verlängerung zu maximaler Kraft als Maß für die Duktilität, für die symmetrischen Triblockcopolymeren und das asymmetrische LN3 dargestellt. Die Duktilität nimmt aufgrund der Zunahme von F_{\max} und der Abnahme der maximalen Verlängerung (Bruchdehnung) mit steigendem PS-Anteil in den Außenblöcken ab. Das ist auf den Übergang von elastomeren zu thermoplastischem Verhalten aufgrund des höheren PS-Gesamtanteils und der damit verbundenen Änderung der Morphologie von wurmartig (LN4) zu lamellar (LN4 168, LN4 170) zurückzuführen und weist auf eine hohe Bruchfestigkeit in Materialien mit hohen PS-Außenblockanteilen hin. Wird der PB-Anteil im SB-Mittelblock bei einer konstanten Blockzusammensetzung von 16-68-16 auf ein S/B-Verhältnis von 1:2 erhöht (LN4 172), nimmt die Duktilität gegenüber LN4 ebenfalls signifikant ab, liegt aber höher als bei LN4 168 und LN4 170. Aufgrund der Morphologieänderung von wurmartig zu lamellar erhöht sich die maximale Kraft in LN4 172. Es findet außerdem eine Abnahme der Bruchdehnung statt, was im Gegensatz zu den Ergebnissen der Zugversuche steht, wo aufgrund des hohen PB-Anteils die Bruchdehnung gegenüber LN4 noch weiter erhöht wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die bruchmechanischen Ergebnisse auf gekerbte Proben beziehen, wo die Risseinleitung und die Rissausbreitungskinetik das Deformations- und Bruchverhalten bestimmen, was im folgenden Kapitel näher diskutiert wird.

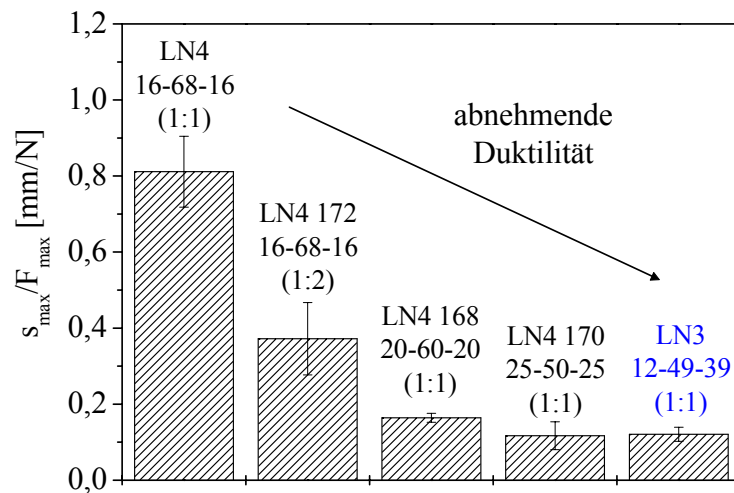


Abbildung 32 s_{\max}/F_{\max} -Verhältnis der S-SB-S-Triblockcopolymeren als Maß für die Duktilität

In Abb. 33 ist die spezifische Brucharbeit (d. h. die Fläche unter der Kraft-Verlängerungs-Kurve, bezogen auf die Ligamentfläche) für die untersuchten Materialien über der Ligamentbreite aufgetragen und mittels eines linearen Fits auf die Ligamentbreite $l = 0$

extrapoliert. Aus dem Anstieg der Ausgleichsgerade kann die Größe βw_p als Maß für den Widerstand gegenüber Rissausbreitung, und aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgerade mit der y-Achse die Größe w_e als Maß für den Widerstand gegen Rissinitiiierung ermittelt werden. w_e und βw_p sind in Abb. 34 für die untersuchten symmetrischen Triblockcopolymeren und das asymmetrische LN3 dargestellt.

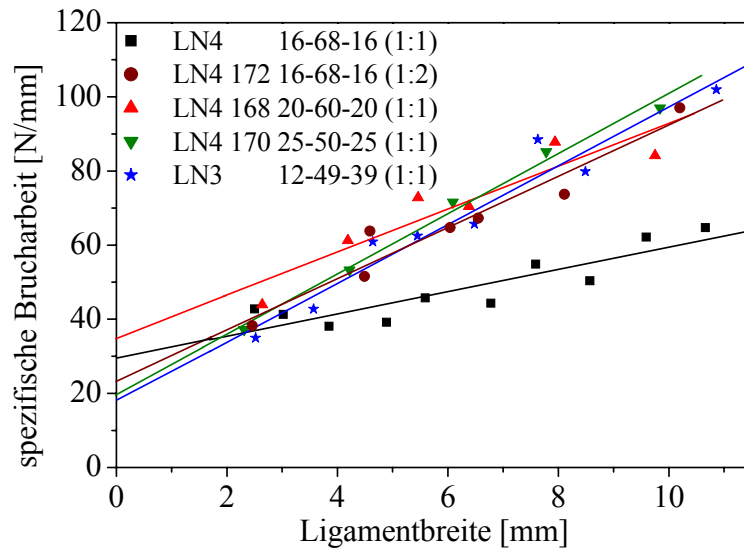


Abbildung 33 Spezifische Brucharbeit als Funktion der Ligamentbreite für S-SB-S-Triblockcopolymeren

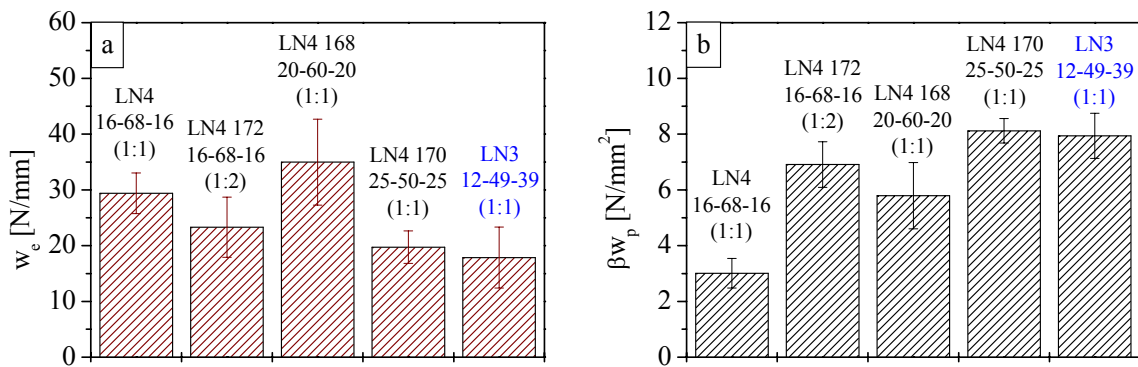


Abbildung 34 Bruchmechanische Kennwerte der S-SB-S-Triblockcopolymeren: a) w_e , b) βw_p

w_e ist für LN4-170 mit hohen PS-Außenblockanteilen und das asymmetrische LN3 niedrig gegenüber Triblocken mit geringeren PS-Außenblockanteilen (Abb. 34a). Das ist auf den hohen PS-Anteil zurückzuführen, welcher die Rissinitiiierung begünstigt. Der Widerstand

gegen Rissausbreitung erhöht sich dagegen mit zunehmendem PS-Anteil in den Außenblöcken (Abb. 34b) und liegt auch für LN4 172 hoch im Vergleich zum LN4, was auf die mechanische Wirksamkeit der lamellaren Struktur zurückzuführen ist. LN4 170 erreicht dabei ähnlich gute Werte wie das asymmetrische LN3. Die Bruchzähigkeit von LN4 ist aufgrund seiner wurmartigen Struktur wesentlich verschlechtert.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen dieser Triblockcopolymeren geben Auskunft über die ablaufenden mikromechanischen Deformationsprozesse im Material. Dabei zeigt das wurmartige LN4 entropie-elastisch dominiertes Deformationsverhalten, was sich in der homogenen Bruchfläche widerspiegelt, welche auf ein stetiges Reißen des Materials („steady tearing“) während der Belastung hinweist (siehe Abb. 53a, Kap. 5.5). Die Bruchfläche von LN4 172 besitzt trotz des hohen Elastomeranteils typische Charakteristika eines Zähbruchs, welcher durch Bereiche lokalen Fließens und die Ausbildung von Scherbändern gekennzeichnet ist und dem eine stark ausgeprägte inhomogene plastische Deformation vorausgeht (Abb. 35a). Die gleichen Eigenschaften weisen die Bruchflächen der Triblockcopolymeren LN4 168 und LN4 170 auf (Abb 35b und 35c).

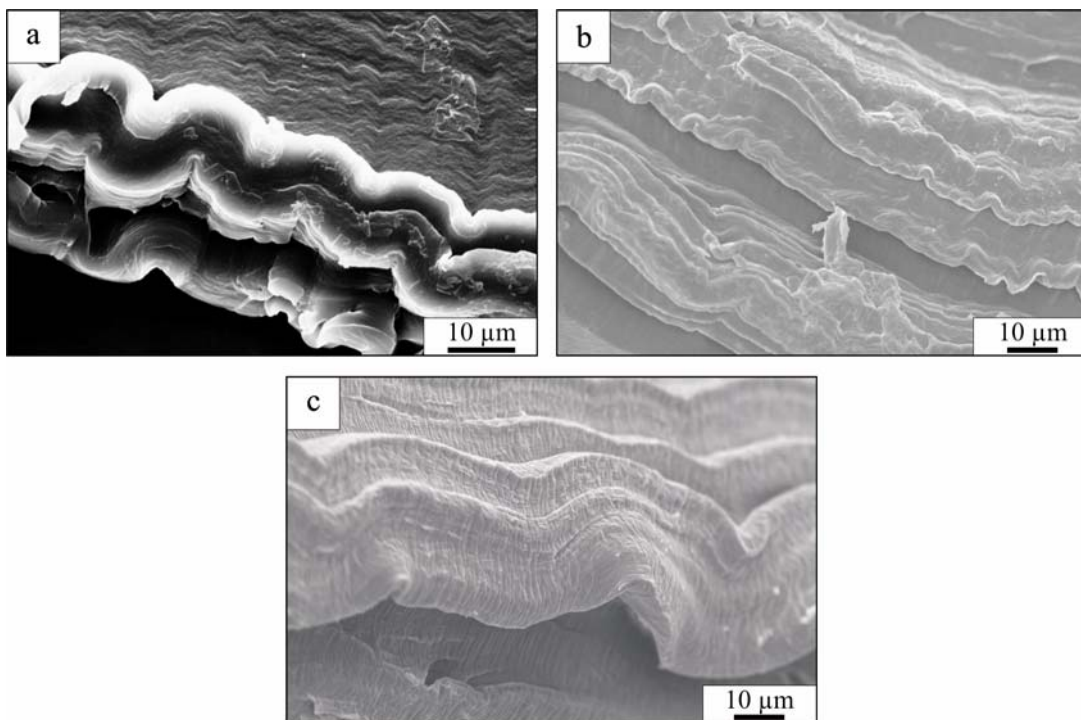


Abbildung 35 REM-Aufnahmen der Bruchflächen lamellarer S-SB-S-Triblockcopolymeren: a) LN4 172, b) LN4 168, c) LN4 170

Alle drei Materialien bilden eine lamellare Morphologie aus. Diese Beobachtungen stützen die Annahme, dass die mikromechanischen Deformationsprozesse hauptsächlich von der Ausgangsmorphologie und weniger von der Zusammensetzung bestimmt werden. Trotz hoher PS-Gehalte von bis zu 75 M.-% verhalten sich diese Materialien nicht spröde. Es bilden sich keine Crazestrukturen in den untersuchten S-SB-S-Triblockcopolymeren aus, welche eine kritische PS-Domänengröße erfordern, die nach Michler et al. [150] für lamellare SB-Sternblockcopolymere bei ~ 20 nm liegt und hier nicht erreicht wird.

4.5. Rissausbreitungsverhalten

Die mit Hilfe einer Videokamera in regelmäßigen Zeitintervallen während des Deformationsprozesses aufgenommen Bilder der DENT-Prüfkörper dienen der Charakterisierung der Rissausbreitungskinetik der S-SB-S-Triblockcopolymere. In Abb. 36 ist zur Veranschaulichung eine Kraft-Zeit-Kurve mit ausgewählten Videoaufnahmen der Rissausbreitung für LN4 dargestellt. Die Ermittlung der Rissöffnung δ und des Rissfortschritts Δa erfolgte nach dem in Kap. 3.6 erläuterten Prinzip (siehe auch Abb. 25).

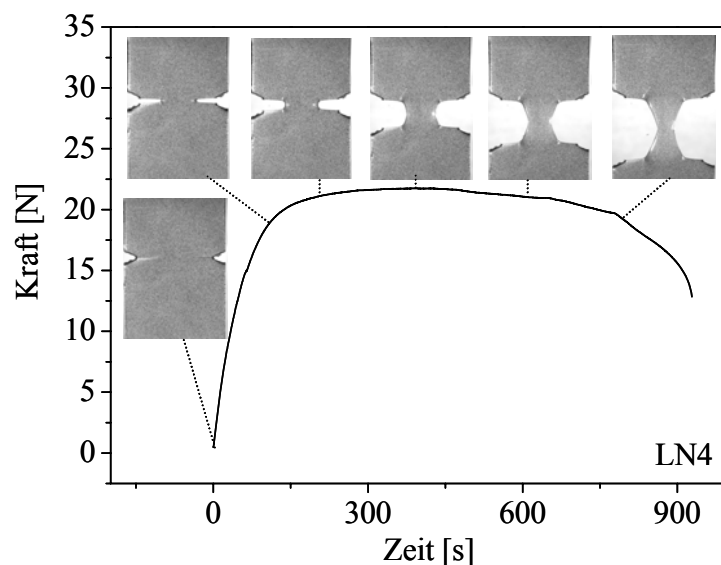


Abbildung 36 Darstellung der Rissausbreitung in LN4 in Abhängigkeit des Kraft-Zeit-Verlaufs anhand ausgewählter in-situ-Videoaufnahmen

In Abb. 37 sind δ und Δa als Funktion der Zeit aufgetragen. Der Bruchprozess wird bei den untersuchten Triblockcopolymeren durch die Rissaufweitung dominiert, was durch die höheren Werte von δ gegenüber des Rissfortschritts Δa bei gleichen Zeiten ersichtlich ist. Während der Deformation findet demzufolge überwiegend elastische und plastische Verformung des Ligaments statt und ein im Vergleich dazu geringerer Rissfortschritt.

Besonders langsamen Rissfortschritt weisen LN4 und LN4 172 auf, welche aufgrund der kurzen PS-Außenblöcke und des hohen PB-Anteils elastomeres Verhalten zeigen. Demnach besitzen die elastomeren Triblockcopolymeren eine höhere Rissausbreitungsstabilität als die untersuchten thermoplastischen Materialien, obwohl die erforderliche Spannung für die plastische Deformation für die thermoplastischen Triblockcopolymeren deutlich höher liegt (vgl. Kraft-Verlängerungs-Diagramme, Abb. 31).

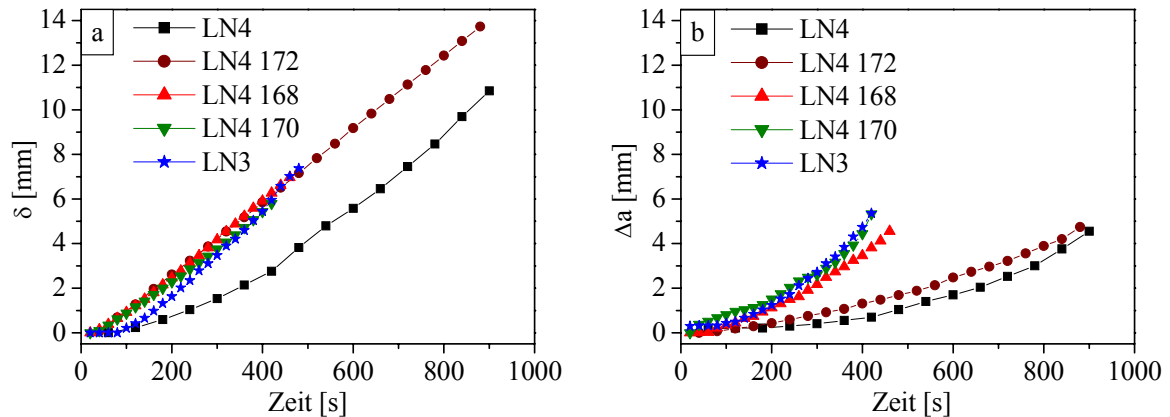


Abbildung 37 Rissöffnung δ (a) und Rissfortschritt Δa (b) der S-SB-S-Triblockcopolymeren als Funktion der Zeit

Die Darstellung der Rissöffnungsgeschwindigkeit (CTOD-Rate) als Funktion des Rissfortschritts in Abb. 38 dient der Charakterisierung des Bruchvorgangs. Bei kleinen Δa -Werten dominiert die Rissaufweitung, welche durch einen steilen Anstieg der Kurven charakterisiert wird (Stadium I). In einem Übergangsbereich, der bei Δa -Werten von etwa 0,5 bis 1,5 mm liegt, findet überwiegend Risseinleitung, jedoch auch die Vorgänge der Rissaufweitung und der Rissausbreitung statt (Stadium II). Bei größeren Δa -Werten erreichen die Kurven ein Plateau, welches den Vorgang der stabilen Rissausbreitung charakterisiert (Stadium III). Der Verlauf der Kurven gestaltet sich für die untersuchten Materialien unterschiedlich und signalisiert eine starke Abhängigkeit des Rissausbreitungsverhaltens von der Blockzusammensetzung und der damit verbundenen Phasenmischbarkeit. Während in LN4 172 stabile Rissausbreitung bereits bei sehr kleinen Δa -Werten, und bei hoher Rissöffnungsgeschwindigkeit einsetzt, liegt das Plateau bei LN4 deutlich niedriger und stabile Rissausbreitung beginnt bei höheren Δa -Werten. Obwohl beide Materialien elastomeren Charakter besitzen, zeigt sich hier deutlich der Einfluss der Phasenmischbarkeit und der Morphologie auf die Rissausbreitungskinetik in diesen Triblockcopolymeren. Es konnte bereits an den REM-Aufnahmen der Bruchflächen festgestellt werden, dass sich aufgrund der

unterschiedlichen Morphologieausbildung das Deformationsverhalten im lamellaren LN4 172 signifikant von dem entropie-elastischen Verhalten des wurmartigen LN4 unterscheidet. Wird das Rissausbreitungsverhalten bei gleicher (lamellarer) Morphologie betrachtet, sind auch hier deutliche Unterschiede zu beobachten. Mit ansteigendem PS-Außenblockanteil in den lamellaren S-SB-S-Triblocken verschiebt sich das Einsetzen der stabilen Rissausbreitung zu höheren Δa -Werten und zu geringerer Rissöffnungsgeschwindigkeit.

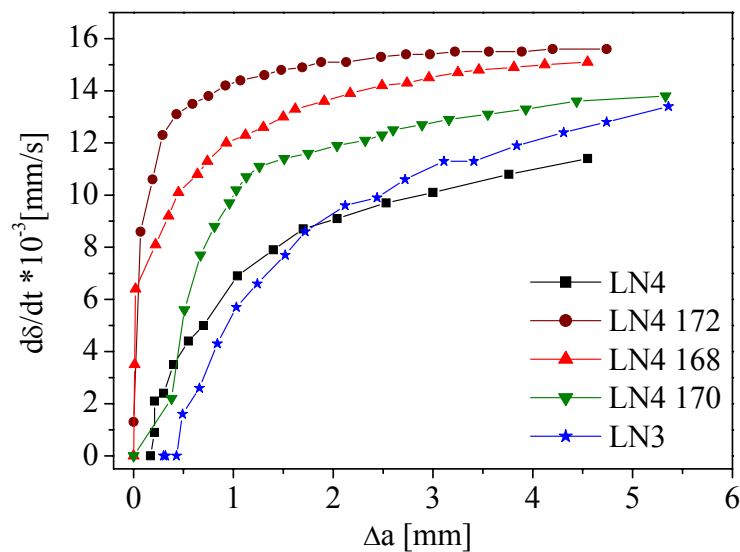


Abbildung 38 Rissöffnungsgeschwindigkeit $d\delta/dt$ der S-SB-S-Triblockcopolymeren als Funktion des Rissfortschritts Δa

Für das asymmetrische LN3, welches ebenfalls eine lamellare Morphologie ausbildet, erreicht die CTOD-Rate den geringsten Anstieg und das niedrigste Plateau. Lange PS-Außenblöcke verursachen die Ausbildung einer reinen PS-Phase, wie es die Glasübergänge bestätigen (Kap. 4.2, Abb. 28). Mit zunehmendem PS-Außenblockanteil steigt demnach der Anteil einer reinen PS-Phase und erreicht in LN3 durch die Asymmetrie, also das Auftreten eines sehr langen PS-Blockes, ein Maximum. Die reine PS-Phase bewirkt demnach eine Reduzierung der Rissöffnungsgeschwindigkeit, d. h. eine Reduzierung der Deformation des Materials um die Risspitze. Untersuchungen der Rissausbreitungskinetik von SBS-Sternblock/S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends von Lach et al. [152] ergaben ebenfalls eine Abnahme der CTOD-Rate mit ansteigendem Sternblock-Anteil, d.h. mit ansteigendem Anteil langer PS-Außenblöcke. Im folgenden Kapitel werden die komplexen Zusammenhänge zwischen der Phasenmischbarkeit und deren Einfluss auf die Rissausbreitungskinetik am Beispiel von LN3/LN4-Blends weiterführend diskutiert.

5. Morphologie und Bruchverhalten von binären S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends

5.1. Untersuchtes Stoffsystem

Für die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in thermoplastischen Elastomeren wurden ein symmetrisches S-SB-S-Triblockcopolymer mit elastomerem Eigenschaftsprofil (LN4) und ein asymmetrisches S-SB-S-Triblockcopolymer mit thermoplastischem Verhalten (LN3) verwendet, welche durch die BASF AG bereitgestellt wurden. Die Synthese dieser Styrol-Butadien-Copolymere wird von Knoll und Nießner [106] beschrieben. Sie erfolgt durch schrittweise anionische Polymerisation in Cyclohexan mit Butyllithium als Initiator.

Das symmetrische S-SB-S-Triblockcopolymer LN4 mit 66 M.-% PS wurde bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert. Es hat eine zahlenmittlere Molmasse M_n von 119 000 g/mol und besteht zu je 16 % aus zwei kurzen Polystyrol-Außenblöcken und zu 68 % aus einem statistischen SB-Mittelblock. Das S/B-Verhältnis im Mittelblock beträgt 1:1. LN3 besitzt einen PS-Anteil von 75 M.-% und ein M_n von 111 000 g/mol. Es besteht zu 12 % aus einem kurzen und zu 39 % aus einem langen Polystyrol-Außenblock. Der statistische SB-Mittelblock mit einem S/B-Verhältnis von 1:1 umfasst 49 % des Blockcopolymers. Das asymmetrische Triblockcopolymer wird als LN3 bezeichnet. In Tab. 3 sind die molekularen Eigenschaften der beiden Triblockcopolymere zusammengefasst.

Tabelle 3 Molekulare Eigenschaften von LN3 und LN4

Material	M_n (g/mol)	M_w/M_n	PS- Gesamtanteil (M.-%)	PS ₁ /SB/PS ₂ (M.-%)	S/B – Verhältnis im statistischen SB- Mittelblock	T_g (°C; DMA) PB- reiche Phase	PS- reiche Phase
LN3	111000	1.21	75	12/49/39	1:1	-10	100
LN4	119000	1.30	66	16/68/16	1:1	-22	75

LN3 und LN4 wurden durch die BASF AG zu Blends verschiedener Zusammensetzungen verarbeitet. Das Mischen der Granulate der beiden Blendkomponenten erfolgte dabei mit Hilfe eines Walzprozesses. Aus dem entstandenen Walzfell wurden bei 200 °C für 5 min Platten mit einer Dicke von 1 mm gepresst.

5.2. Phasenmischbarkeit und Morphologie

Die Phasenmischbarkeit, die Art der sich ausbildenden Morphologie sowie die Ordnung der Morphologie wurde mit Hilfe der dynamisch mechanischen Analyse, der Transmissionselektronenmikroskopie und der Röntgenkleinwinkelstreuung näher charakterisiert. Die beiden S-SB-S-Triblockcopolymere sind über die gesamte Zusammensetzungsreihe miteinander mischbar und bilden mikrophasenseparierte Strukturen im Nanometerbereich aus (Abb. 39). Dies hat zur Folge, dass alle Materialien transparent sind. Für das symmetrische LN4 wurde mittels TEM-Untersuchungen eine wurmartige Struktur gefunden (Abb. 39a). Durch die Zugabe von LN3 erfolgt eine sukzessive Änderung der Morphologie. Bis zu einem LN3-Anteil von 30 M.-% weisen die Blends Strukturen mit wurmartigen und zylindrischen Anteilen auf. Die Würmer bzw. Zylinder werden dabei von der PS-Phase gebildet und erscheinen in der TEM-Aufnahme hell. Bei Blends mit LN3-Anteilen von 40 M.-% bis 65 M.-% bilden sich zylindrische Morphologien aus (Abb. 39b,c). Wird der Thermoplastanteil in den Blends weiter erhöht, erfolgt ein Übergang zu einer lamellaren Morphologie (70-100 M.-% LN3, Abb. 39d-f).

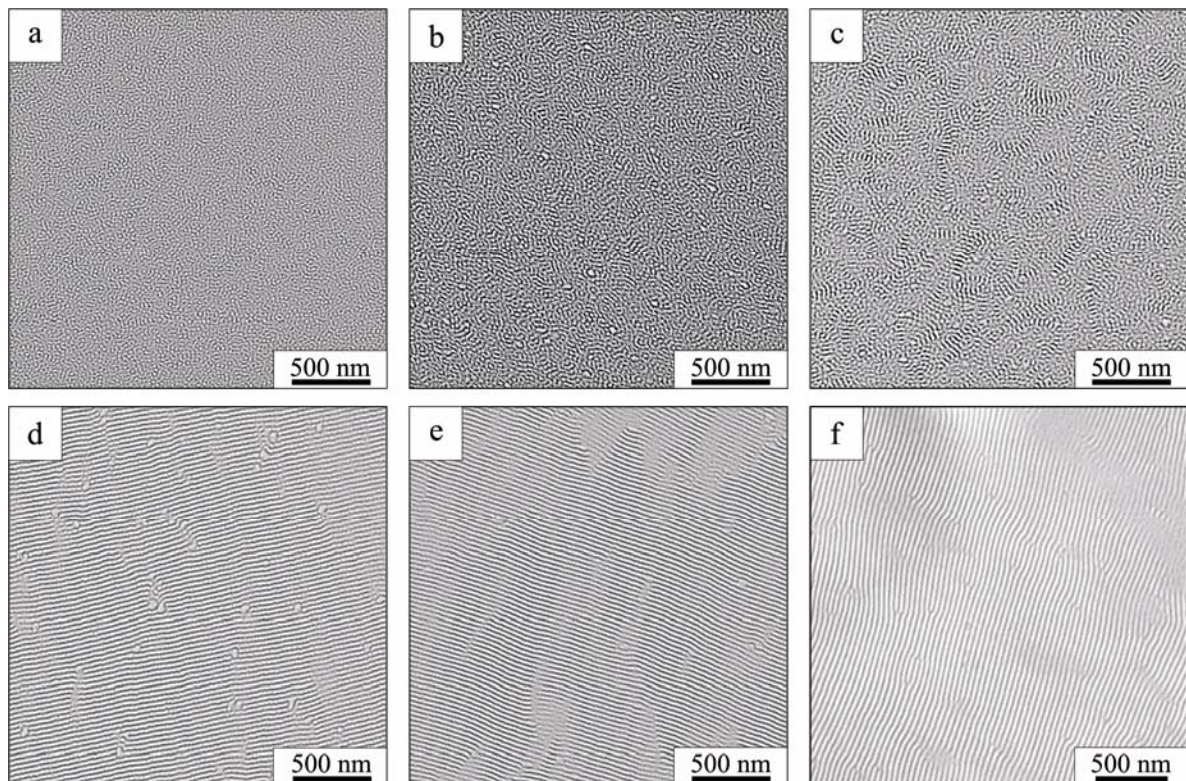


Abbildung 39 TEM-Aufnahmen der Morphologien von LN3/LN4-Blends (Pressplatten): a) LN4 - wurmartig, b) Blend mit 40 M.-% LN3 – zylindrisch, c) Blend mit 60 M.-% LN3 – zylindrisch, d) Blend mit 70 M.-% LN3 – lamellar, e) Blend mit 80 M.-% LN3 – lamellar, f) LN3 - lamellar

Die lamellare Morphologie weist eine sichtbare Orientierung auf. Diese beruht auf dem Walzprozess beim Mischen der Granulate in der Schmelze. Die Orientierung ist jedoch nicht stark ausgeprägt, was mit der Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht wurde. Durch das fünfminütige Pressen können die orientierten Ketten teilweise relaxieren und nehmen andere Vorzugsrichtungen ein. In Abhängigkeit von der Verarbeitungsmethode erfolgen Abweichungen in der Strukturausbildung. Die Morphologien von LN3/LN4-Blends, die aus der Lösung bzw. mittels Spritzgussprozess hergestellt wurden, werden in Kap. 5.4 diskutiert. Die sich ausbildenden Morphologien in den LN3/LN4-Blends wurden mit SAXS-Untersuchungen bestätigt. Die Streukurven ausgewählter Blends sind in Abb. 40 dargestellt. Dabei weisen die lamellaren Strukturen (70-100 M.-% LN3) eine Fernordnung auf, was durch das Auftreten von drei Peaks in der Streukurve gekennzeichnet ist. Mit Verringerung des LN3-Anteils ändert sich die Morphologie und die Fernordnung nimmt ab. Ein zweiter, sehr schwach ausgeprägter Peak bei $\sqrt{3}q$ deutet auf die Ausbildung einer zylindrischen Struktur bei Blends mit 40 –65 M.-% LN3 hin. Bei reinem LN4 und Blends mit LN3-Anteilen bis zu 30 M.-% bildet sich keine Fernordnung aus, was an dem Auftreten von nur einem Peak in der Streukurve I (q) deutlich wird. Die Mischbarkeit der beiden Triblockcopolymere LN3 und LN4 beruht auf der ähnlichen Zusammensetzung des SB-Mittelblocks, wobei das S/B-Verhältnis in beiden Materialien 1:1 ist.

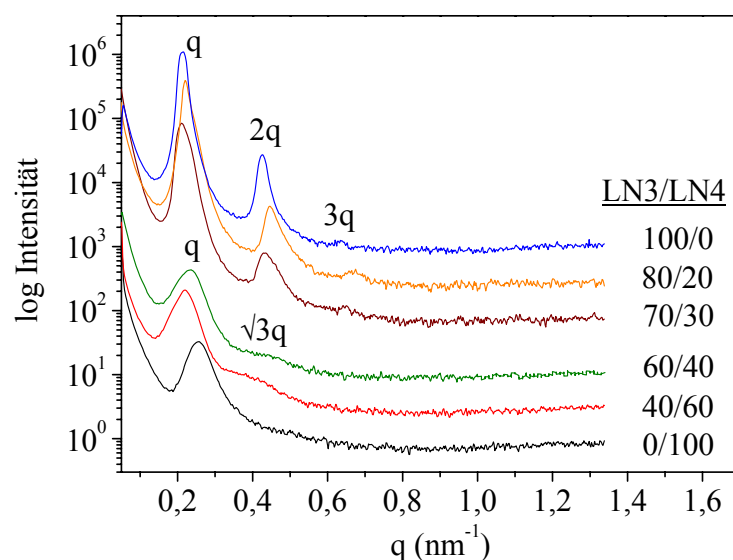


Abbildung 40 Röntgenstreu曲ven I/q für LN3/LN4-Blends (Pressplatten)

Die Wechselwirkung zwischen den kurzen und langen PS-Blöcken sowie zwischen den PS-Blöcken und dem SB-Mittelblock hat einen signifikanten Einfluss auf den effektiven

Wechselwirkungsparameter χ_{eff} und damit auf die Phasenmischbarkeit in den Blends. Wird der LN3-Anteil auf weniger als 70 M.-% in den Blends reduziert, ist die Möglichkeit, ferngeordnete Morphologien auszubilden, thermodynamisch immer mehr eingeschränkt, was offenbar auf Änderungen der Grenzflächenkrümmung sowie der Packungsdichte beruht, wie es von Hasegawa und Hashimoto am Beispiel von Diblockcopolymer-Blends dargestellt wurde [198]. Bei geringen Anteilen des asymmetrischen LN3 in den Blends bilden sich aufgrund der teilweisen Mischbarkeit der kurzen PS-Blöcke mit dem SB-Mittelblock gekrümmte Grenzflächen aus, was in der Ausbildung von wurmartigen und zylindrischen Morphologien resultiert. Mit zunehmendem LN3-Anteil erhöht sich der Anteil langer PS-Blöcke in den Blends. Das führt zu einer verstärkten abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem SB-Mittelblock und den langen PS-Blöcken und zu einer Behinderung zwischen den kurzen und langen PS-Blöcken in der Nähe der Grenzfläche. Deshalb nimmt die Grenzfläche eine ebene Geometrie an, was zu einem Übergang von einer zylindrischen in eine lamellare Morphologie führt.

Die Ergebnisse der dynamisch mechanischen Analyse liefern Aussagen zu den Glasübergängen und damit zur Phasenmischbarkeit in den Blends. Der Speichermodul G' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ sind als Funktion der Temperatur in Abb. 41 dargestellt und die ermittelten Glasübergangstemperaturen der PB-reichen Phase in Tab. 4 gegenübergestellt. In LN4 sind die kurzen PS-Außenblöcke, welche einen Anteil von 32 M.-% des Triblockcopolymers ausmachen, teilweise mit dem statistischen SB-Mittelblock mischbar, was mit einer Verschiebung der Glasübergangstemperatur des PS (T_{g-PS}) zu niedrigeren Temperaturen verbunden ist. Für reines PS liegt T_{g-PS} bei etwa 100 °C, für LN4 wurde ein Peak in der $\tan\delta$ -Kurve bei 75 °C gefunden, was mit den Ergebnissen von DSC-Messungen aus Lach et al. [199] korreliert und auf die Abwesenheit einer reinen PS-Phase hinweist. Die gute Mischbarkeit der PS-Außenblöcke (mit einem M_w von jeweils ~ 20900 g/mol) mit dem statistischen SB-Mittelblock führt zur Ausbildung einer schwach phasenseparierten wurmartigen Morphologie, was durch nur einen, breiten Reflex in der SAXS-Kurve gekennzeichnet ist (Abb. 40). Die Langperiode für diese Struktur beträgt etwa 25 nm. Gegenüber SBS-Triblockcopolymeren wird in LN4 die Wechselwirkung zwischen dem Außenblock und dem Mittelblock durch die Anwesenheit des statistischen SB-Mittelblocks erhöht, was zu einem geringeren effektiven Wechselwirkungsparameter führt und das Phasenverhalten in den Bereich der schwachen Phasenseparation (WSL) verschiebt.

LN3 mit einem PS-Außenblockanteil von 49 M.-% weist dagegen eine geordnete Lamellenstruktur auf, was durch die 3 Reflexe in der Streukurve des SAXS-Experiments

bestätigt wird (Abb. 40). Die Langperiode beträgt etwa 30 nm. Die Asymmetrie der PS-Außenblöcke reduziert die Wechselwirkung mit dem SB-Mittelblock, was sich in der Glas temperatur der PS-reichen Phase widerspiegelt, die bei etwa 100 °C liegt (Abb. 41). Das entspricht der Glas temperatur des reinen PS und weist auf die Unverträglichkeit des langen PS-Außenblockes ($M_w \sim 54600$ g/mol) mit dem SB-Mittelblock hin. Ein klassisches SBS-Triblockcopolymer bildet eine Lamellenstruktur bei einem PS-Anteil von 50 % aus. Die Blockzusammensetzung des LN3-Triblockcopolymers erlaubt eine Ausbildung der Lamellenstruktur trotz des hohen PS-Gesamtanteils von 75 M.-%. Die Lamellen werden hier durch die PS-Außenblöcke (Hartphase) und durch die SB-Phase des Mittelblocks (Weichphase) gebildet, wobei der PS-Anteil der Außenblöcke 50 M.-% beträgt.

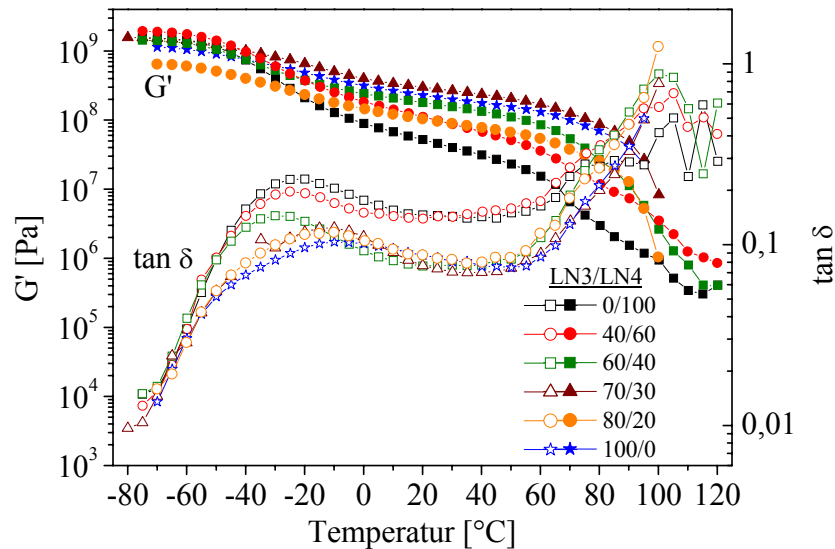


Abbildung 41 Dynamisch mechanische Analyse zur Charakterisierung der Glasübergänge in LN3/LN4-Blends

Die Glas temperatur der PB-reichen Phase (T_{g-SB}) hängt stark von der Blendzusammensetzung ab. Sie liegt bei allen untersuchten Zusammensetzungen unterhalb des nach Gleichung (39) berechneten theoretischen Wertes für ein entsprechendes statistisches SB-Copolymer ($T_{g-soft} = -37$ °C), was auf die teilweise Mischbarkeit des SB-Mittelblocks mit den PS-Außenblöcken hinweist. Bei Blends mit wurmartigen und zylindrischen Morphologien, also zwischen einem LN3-Anteil von 0-60 M.-%, nimmt T_{g-SB} leicht von etwa -22 °C auf etwa -30 °C ab (Tab. 4). In diesem Bereich bilden sich zwei Mischphasen aus. Die PS-reiche Phase enthält vermutlich einen großen Anteil langer PS-Blöcke, einen mittleren Anteil kurzer PS-Blöcke und einen geringen Anteil an SB-Copolymer. Die PB-reiche Phase besteht

wahrscheinlich aus einem großen Anteil des SB-Mittelblocks, einem mittleren Anteil kurzer PS-Blöcke und einem geringen Anteil langer PS-Blöcke. Die Zugabe an asymmetrischem LN3 hat eine Zunahme an langen PS-Außenblöcken zur Folge, die mit dem SB-Mittelblock schlecht verträglich sind. Das führt zu einer Verarmung an PS in der PB-reichen Phase, welche sich in der Abnahme des T_{g-SB} widerspiegelt, und zu einer Anreicherung langer PS-Arme in der PS-reichen Phase. Beim Übergang zu lamellaren Strukturen (70 – 100 M.-% LN3) kann ein signifikanter Anstieg des T_{g-SB} bis zu etwa -8 °C beobachtet werden (Tab. 4). Diese Werte liegen deutlich oberhalb des T_{g-SB} für LN4. In der PB-reichen-Phase findet demnach eine Anreicherung von PS statt. Aufgrund des hohen Anteils an langen PS-Außenblöcken liegt der T_{g-PS} bei 100 °C . Es bildet sich also eine reine PS-Phase aus. Offenbar besteht die reine PS-Phase hauptsächlich aus langen PS-Armen. Der überwiegende Anteil an kurzen PS-Armen ist in der PB-reichen Phase mit den SB-Mittelblöcken mischbar. Ein ähnliches Phasenverhalten konnte in Blends aus symmetrischen und asymmetrischen PS-PVP-Diblockcopolymeren von Bates und Mitarbeitern [88] gefunden werden, wobei die langen PS-Ketten mehr im Domänenzentrum und die kurzen PS-Ketten in der Nähe der Grenzflächen lokalisiert sind.

Tabelle 4 Glasübergangstemperaturen der PB-reichen Phase der LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung

Blend-Zusammensetzung [M.-% LN3]	Glasübergangstemperatur der PB-reichen SB-Mischphase (T_{g-SB}), ermittelt aus den $\tan \delta$ -Peaks [$^{\circ}\text{C}$]	
0	-22	wurmartig
40	-25	zylindrisch
60	-30	zylindrisch
70	-15	lamellar
80	-15	lamellar
100	-8	lamellar

Mit ansteigendem LN3-Anteil in den Blends nimmt die Intensität des $\tan \delta$ -Peaks der PB-reichen Phase ab, was auf der Reduzierung der Phasenmischbarkeit, d.h. auf einer verringerten Wechselwirkung der PS-Endblöcke mit dem SB-Mittelblock beruht [195]. Dabei ist eine deutliche Abnahme der Peak-Intensität bei einer Erhöhung des LN3-Anteils in den Blends von 40 auf 60 M.-% zu beobachten. Der Speichermodul G' , der proportional der elastisch gespeicherte Energie im Materialsystem und ein Maß für die Steifigkeit ist, fällt für LN4 und für Blends mit hohen LN4-Gehalten bereits bei geringeren Temperaturen und steiler

ab als für Blends mit hohen LN3-Gehalten, bei denen sich über einen breiten Temperaturbereich ein schwach abfallendes Plateau ausbildet (Abb. 41). Auch hier ist eine deutliche Änderung des Anstieges der G' -Kurve bei einem Übergang von 40 auf 60 M.-% LN3-Anteil in den Blends ersichtlich. Obwohl beide Blends eine zylindrische Morphologie ausbilden, unterscheiden sie sich demnach deutlich in ihrer Phasenmischbarkeit. Für Blends mit 60 M.-% LN3 liegt offenbar eine reine PS-Phase und eine SB-Mischphase vor, wogegen in Blends mit 40 M.-% LN3 zwei Mischphasen existieren. Der effektive Wechselwirkungsparameter ist in Blends mit 60 M.-% demnach erhöht, bleibt aber für alle Blendzusammensetzungen deutlich unterhalb des kritischen Wechselwirkungsparameters χ_{crit} für das Auftreten von Makrophasenseparation.

Durch die Erhöhung des LN3-Anteils in den Blends nimmt der thermoplastische Anteil immer mehr zu, was eine Änderung der Morphologie von wurmartig über zylindrisch zu lamellar bewirkt und dadurch die Steifigkeit der Blends innerhalb eines Temperaturbereich von -50°C bis $+100^{\circ}\text{C}$ verbessert. Mit Hilfe der Fast-Fourier-Transformations-(FFT-) Analyse an TEM-Bildern von LN4, LN3 und Blends mit 40 und 70 M.-% LN3 auf der Basis von jeweils zehn PS-Layern konnte eine leichte Zunahme der PS-Domänengröße mit steigendem LN3-Gehalt von 40 bis 100 M.-% LN3 von etwa 16 nm auf etwa 20 nm ermittelt werden, welche auf den steigenden Anteil langer PS-Ketten zurückzuführen ist [200]. Die Phasenmischbarkeit wird demnach mit zunehmendem LN3-Anteil verringert und es bilden sich stark phasenseparierte lamellare Morphologien im SSL aus. Die Reflexe in den Streukurven der Blends (Abb. 40) bestätigen den Übergang von schwach phasenseparierten wurmartigen (ein Reflex) zu stärker separierten zylindrischen (zwei Reflexe) und zu geordneten lamellaren Strukturen (drei Reflexe) mit ansteigendem LN3-Anteil.

Für Blends mit 70 M.-% LN3 liegt das Plateau von G' am höchsten. Für diese Zusammensetzung ist offenbar die Phasenseparation am stärksten ausgeprägt, d.h. Anteil an einer reinen PS-Phase am größten. Möglich ist auch die Ausbildung größerer Grenzschichten. Nach Untersuchungen an SI-Diblocken und PBMA-PS-PBMA-Triblocken korreliert die Erhöhung der Grenzschichtbreite mit einer Erhöhung der Streckspannung [201,202]. Für Blends mit 70 M.-% LN3 werden ebenfalls eine hohe Streckspannung (Kap. 5.3) sowie ein Maximum in der Rissöffnungsgeschwindigkeit erreicht (Kap. 5.7). Für das Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen muss demnach zum einen das morphologische Verhalten und zum anderen die Phasenmischbarkeit in den LN3/LN4-Blends sowie deren Einfluss auf die mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften berücksichtigt werden.

5.3. Mechanische Eigenschaften

Hinter der Idee, zwei mischbare Triblockcopolymeren miteinander zu kombinieren, stand zum einen die Entwicklung eines thermoplastischen Elastomers, welches die elastomeren Eigenschaften des LN4 mit der hohen Zugfestigkeit des LN3 verbindet und zum anderen die Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Morphologien auf die mechanischen Eigenschaften. Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von LN3, LN4 und deren Blends wurden Zugversuche durchgeführt, wie in Kap. 3.4 erläutert. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten ist in Abb. 42 und 43, der E-Modul und die Streckspannung in Abb. 44 dargestellt. LN4 weist ein typisches elastomeres Verhalten auf. Es hat eine Bruchdehnung von etwa 580 %, eine geringe Streckspannung und einen niedrigen E-Modul. LN3 verhält sich dagegen thermoplastisch mit einer ausgeprägten Streckgrenze von etwa 12 MPa und einem E-Modul von 530 MPa. Die Zugfestigkeit beträgt etwa 27 MPa. Dabei erreicht LN3 für ein thermoplastisches Material noch eine erstaunlich hohe Bruchdehnung von etwa 380 %.

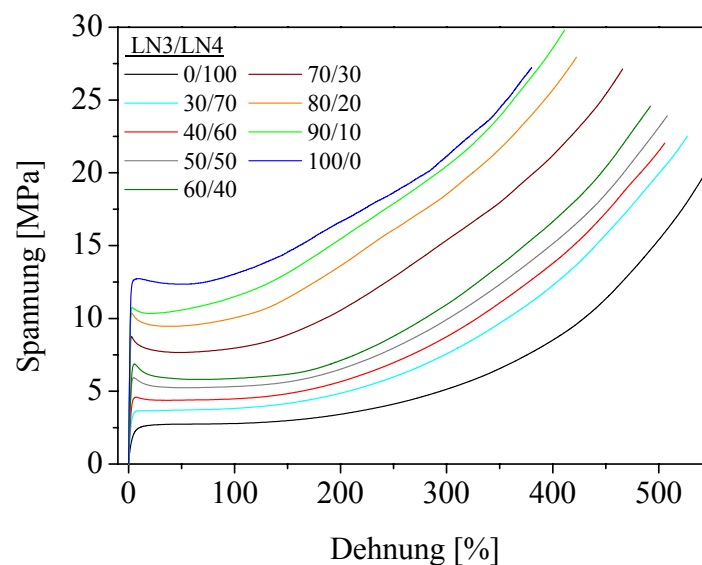


Abbildung 42 Spannungs-Dehnungs-Diagramme für LN3/LN4-Blenks (Pressplatten)

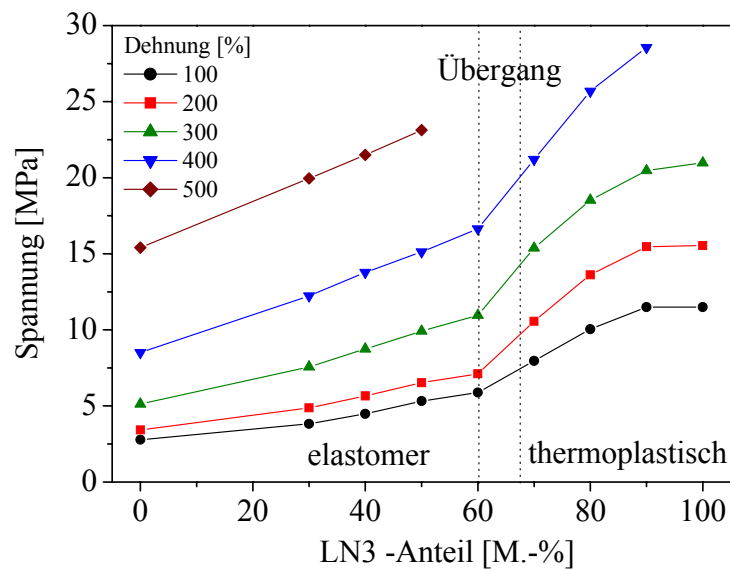


Abbildung 43 Spannungswerte für verschiedene Dehnungen im Zugversuch von LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung

Beim Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme der verschiedenen Blends fällt zunächst auf, dass mit ansteigendem LN3-Gehalt erwartungsgemäß die Streckspannung und die Zugfestigkeit zunehmen und die Bruchdehnung abnimmt (Abb. 42). Wird die Spannung bei verschiedenen Dehnungen verglichen (Abb. 43), ist eine signifikante Änderung der Spannungswerte bei Blends mit mehr als 60 M.-% LN3-Anteil, d. h. mit Änderung der Morphologie von Zylindern zu Lamellen, zu beobachten. Auch der E-Modul und die Streckspannung nehmen oberhalb von 60 M.-% LN3-Anteil signifikant zu (Abb. 44), was auf eine Änderung von elastomerem zu thermoplastischem Verhalten hinweist.

Im elastomeren Bereich steigt die Zugfestigkeit gegenüber dem reinen LN4 von 19 MPa auf 24 MPa für Blends mit 60 M.-% LN3 an. Da die Zugfestigkeit von Elastomeren einen großen statistischen Fehlerbereich aufweist, ist es sinnvoller, die Spannungswerte bei verschiedenen Dehnungen für eine Beurteilung heranzuziehen (Abb. 43). Werden die Werte bei einer Dehnung von 400% verglichen, was dem anwendungsrelevanten Fall entspricht, steigt die Spannung von 8,5 MPa (LN4) auf 16,5 MPa (60 M.-%LN3) an. Bei Blends mit 60 M.-% LN3 liegt also eine deutliche Verbesserung der Festigkeit bei gleichzeitiger Erhaltung des elastomeren Verhaltens vor. Die Ursache liegt in dem Auftreten der zylindrischen Morphologie. Dagegen zeigen andere untersuchte TPE/TP-Blends bereits bei einem Thermoplastanteil von 20 % thermoplastisches Verhalten [152,203].

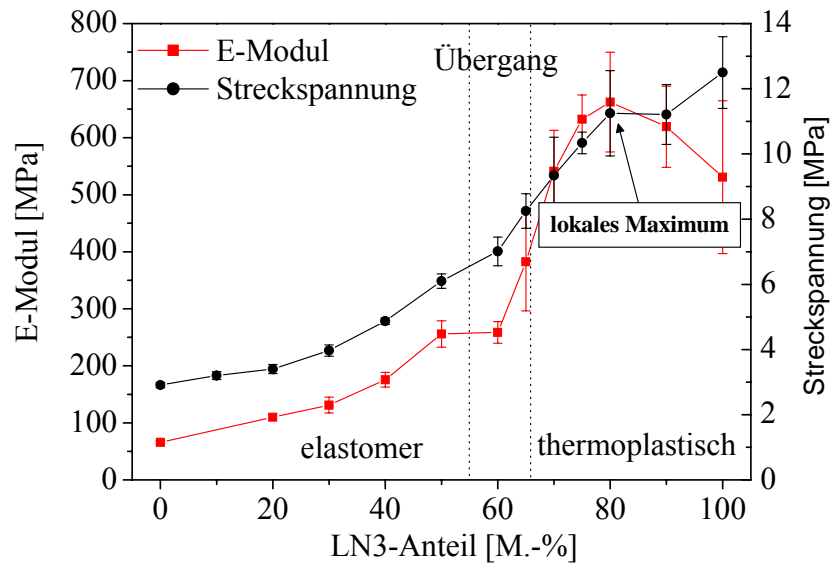


Abbildung 44 E-Modul und Streckspannung von LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung

Im Bereich der Lamellenstruktur weisen Streckspannung und E-Modul bei einem LN3-Anteil von 80 M.-% ein lokales Maximum auf (Abb. 44), was offenbar auf der speziellen mechanischen Wirksamkeit der Lamellenstruktur beruht, die aufgrund des Walzprozesses beim Mischen der Granulate lokale Orientierungen aufweist. Für Lösungsfilme konnte ebenfalls dieses Maximum gefunden werden [199], wobei sich in diesem Fall eine bikontinuierliche Struktur bei einem LN3-Anteil von 80 M.-% ausbildet. Im folgenden Kapitel wird dieses Phänomen ausführlicher diskutiert.

Die Orientierung der Lamellenstruktur, wie sie in den TEM-Aufnahmen erkennbar ist und auch mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung nachgewiesen wurde, hat keinen signifikanten Einfluss auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Blends, da diese Orientierungen lokal verschieden ausgebildet sind und sich über die geometrische Dimension einer Zugprobe mitteln. Mehrere Versuche an Pressplatten von LN3 und anderen S-S/B-S-Triblockcopolymeren, die in Kap. 4 diskutiert werden, ließen keine signifikante Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften von Pressplatten feststellen.

5.4. Einfluss der Verarbeitung auf die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften der S-SB-S-Blends

5.4.1. Verarbeitungsbedingungen

Um den Einfluss der Verarbeitung auf die sich ausbildende Morphologie und die mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren wurden Lösungsfilme und Spritzgussproben zum Vergleich herangezogen. Zur Herstellung der Lösungsfilme wurde LN3- und LN4-Granulat in verschiedenen Mischungsverhältnissen in Toluol mit Konzentrationen von etwa 2 % gelöst und anschließend etwa 7 Tage bei Raumtemperatur gleichmäßig abgedampft. Anschließend wurden die Filme im Vakuumofen bei etwa 80 °C für drei Tage getempert. Diese Präparationsmethode mit langen Abdampfzeiten erlaubt es, Materialien mit Gleichgewichtsmorphologien zu erzeugen. Die hergestellten Filme waren etwa 0,5 mm dick. Die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften von LN3/LN4-Lösungsfilmen sind bereits von Lach et al. [199] untersucht und veröffentlicht worden. Die Ergebnisse werden in dieser Arbeit zur Diskussion herangezogen.

Die Herstellung der Spritzgussmaterialien erfolgte durch Mischen von LN3- und LN4-Granulat in einem Doppelschneckenextruder Micron 27 der Fa. Leistritz und anschließender Herstellung von Platten mit den Abmaßen 80 mm × 80 mm × 1 mm in einer Spritzgussmaschine Ergotech 100/420-310 der Fa. Demag. Die Untersuchung der spritzgegossenen LN3/LN4-Blends war Thema einer Studienarbeit im Rahmen dieser Promotion. Die Herstellungsparameter sind in der Studienarbeit zusammengefasst [204].

5.4.2. Morphologie der LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses

In LN3/LN4 Lösungsfilmen können sich aufgrund der langsamen Abdampfrate isotrope Gleichgewichtsmorphologien ausbilden. Im Unterschied zu den Pressplatten wird bei Lösungsfilmen mit 50-60 M.-% LN3-Anteil eine hexagonale Struktur und bei Blends mit einem LN3-Anteil von 70-80 M.-% eine bikontinuierliche Struktur ausgebildet (Abb. 45). Ob es sich dabei um eine gyroide Struktur handelt, konnte nicht vollständig geklärt werden, da die Streukurve nur zwei Peaks aufweist. In Blends mit 65 M.-% LN3-Anteil wurde lokal eine Koexistenz von hexagonalen und bikontinuierlichen Bereichen gefunden, was auf eine Tendenz zur Makrophasenseparation in einem sehr begrenzten Zusammensetzungsbereich hinweist [199]. Dieses Phänomen wurde bereits durch Spontak et al. [90] beobachtet.

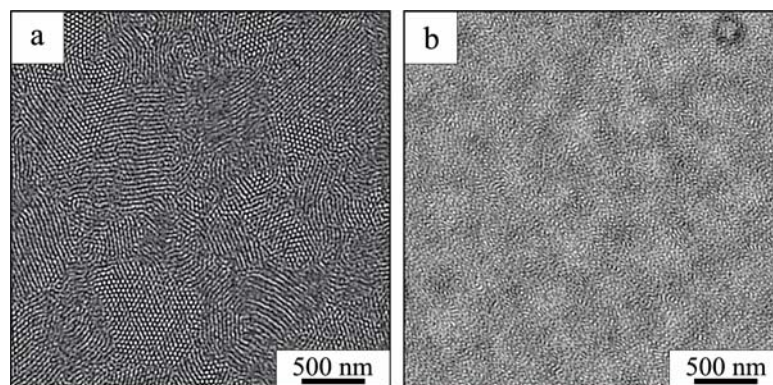


Abbildung 45 Morphologien in LN3/LN4-Lösungsfilmen: a) Blend mit 50 M.-% LN3, b) Blend mit 80 M.-% LN3, nach [199]

Dagegen wird beim Spritzgussprozess die Morphologie und deren Anisotropie durch die wirkenden Scherkräfte beim Einspritzen und durch die Abkühlbedingungen im Werkzeug bestimmt. Es wurden die Morphologien von vier Zusammensetzungen bestimmt. LN4 weist eine Struktur von PS-Kugeln und PS-Würmern in einer PB-reichen Matrix auf (Abb. 46a). Blends mit 60 M.-% LN3 bilden PS-Würmer und kurze PS-Zylinder in einer PB-reichen Matrix (Abb. 46b). Die Morphologien sind schwach phasensepariert und weisen keine Fernordnung auf, was durch das Auftreten von nur einem breiten Peak in der Streukurve $I(q)$ bestätigt wird (Abb. 47). Bei Blends mit 70 M.-% LN3 und in reinem LN3 weisen die TEM-Aufnahmen auf eine bikontinuierliche Struktur hin (Abb. 46c-d). Es könnte sich um eine mäanderartige Struktur handeln, bei welcher sich Lamellen ausbilden, die mehrfach gefaltet angeordnet sind [205]. Ein schwacher zweiter Peak in der Streukurve von LN3 bestätigt die Ausbildung einer lamellaren Morphologie (Abb. 47). Alle untersuchten Strukturen sind in Spritzgussrichtung orientiert, was mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung nachgewiesen wurde. Die durch den Spritzgussprozess eingebrachte makroskopische Orientierung der Mikrodomänen wurde mittels SAXS näher charakterisiert, um damit Rückschlüsse auf das Fließverhalten der Schmelze beim Einspritzprozess ziehen zu können. Dazu wurden aus einer Spritzgussplatte des LN3 mehrere Proben entnommen die Orientierungsrichtung bestimmt. Die Durchstrahlung der Proben erfolgte senkrecht zur Spritzgussrichtung, d.h. senkrecht zur Plattenebene. Die Streureflexe weisen auf eine Orientierung der Lamellen in Spritzgussrichtung hin, am Plattenrand sind die Lamellen jedoch bis zu 45° zur Plattenmitte verkippt, was mit der Fließrichtung der Schmelze beim Einspritzvorgang im Zusammenhang steht. Durch die schnelle Abkühlung der Schmelze erstarren die Morphologien in Fließrichtung [204].

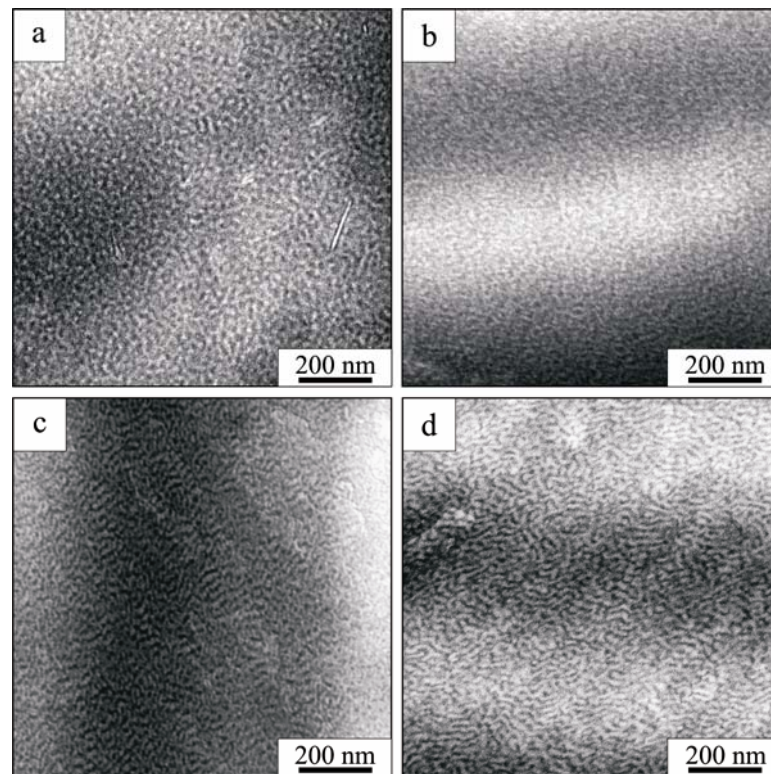


Abbildung 46 Morphologien von LN3/LN4-Spritzgussproben: a) LN4, b) Blend mit 60 M.-% LN3, c) Blend mit 70 M.-% LN3, d) LN3

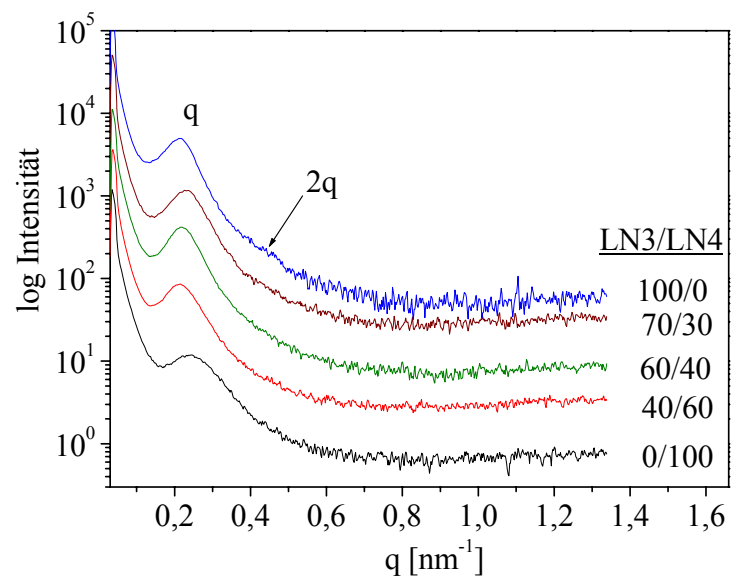


Abbildung 47 Röntgenstreu Kurven ausgewählter LN3/LN4-Spritzgussproben

5.4.3. Spannungs-Dehnungs-Verhalten von LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses

Im Folgenden soll diskutiert werden, auf welche Weise die unterschiedlichen Herstellungsverfahren das mechanische Eigenschaftsprofil der LN3/LN4-Blends beeinflussen. In Abb. 48 sind zunächst die Streckspannung und der E-Modul in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung gegenübergestellt. Die Lösungsfilme weisen die niedrigsten Streckspannungs- und E-Modul-Werte über die gesamte Zusammensetzungsreihe auf. Die höchsten E-Modul-Werte zeigen Pressplatten und Spritzgussproben, welche parallel zur Spritzrichtung deformiert wurden. Der Verlauf der Streckspannung und des E-Moduls über der Zusammensetzung ist für die spritzgegossenen Proben nahezu linear und demnach offenbar hauptsächlich durch die Zusammensetzung bestimmt, da sich keine hochgeordneten Morphologien ausbilden können. Lösungsfilme und Pressplatten weisen ein lokales Maximum der Streckspannung und des E-Moduls für Blends mit 80 M.-% LN3 auf. Lösungsfilme bilden in diesem Zusammensetzungsbereich eine bikontinuierliche (wahrscheinlich gyroide) Struktur aus, Pressplatten zeigen lokal orientierte Lamellen.

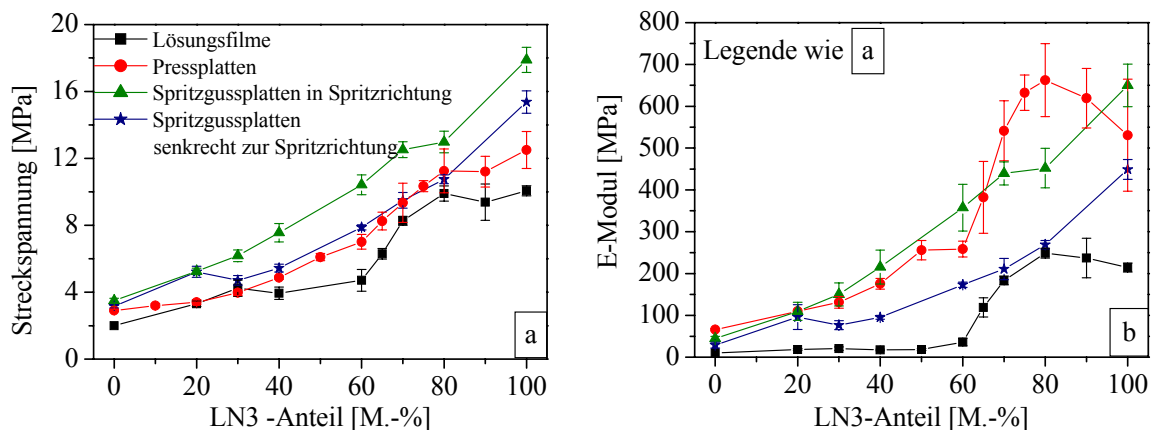


Abbildung 48 Mechanische Eigenschaften der LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen: a) Streckspannung, b) E-Modul

Die Erhöhung der mechanischen Kennwerte kann auf der Basis eines einfachen Kompositmodells verstanden werden [206], wobei die Perkolation der PS-Phase in der Einheitszelle für die unterschiedlichen Strukturen (sphärisch, zylindrisch, lamellar, gyroid) betrachtet wird. Demnach zeigt die Gyroidstruktur durch ihre Dreidimensionalität eine spezielle mechanische Wirksamkeit, die auch in den Pressplatten durch die Orientierung der Lamellen in verschiedene Richtungen erreicht wird. Erfolgt eine Orientierung der Struktur primär in eine Richtung wie beim Spritzgussprozess, können noch höhere E-Moduli und

Streckspannungen erreicht werden, wenn die Proben in Spritzgussrichtung, d.h. in Orientierungsrichtung beansprucht werden. Der E-Modul und die Streckspannung sind folglich signifikant von der Morphologie und deren makroskopischen Orientierung abhängig. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für die verschiedenen Herstellungsbedingungen am Beispiel von LN3 (Abb. 49) liefern zusätzliche Informationen über die Zugfestigkeiten, die Bruchdehnungen und die ablaufenden Deformationsmechanismen. Dabei zeigt sich, dass Spritzgussproben, welche in Spritzgussrichtung belastet werden, im Vergleich zu allen anderen Materialien eine geringere Bruchdehnung aufweisen. Die Möglichkeit der Dehnungshärtung ist hier eingeschränkt und die Zugfestigkeit ist deutlich geringer. Dagegen wird bei Spritzgussproben, welche senkrecht zur Spritzgussrichtung deformiert werden, eine sehr hohe Bruchdehnung erreicht, welche um etwa 100 % höher liegt als für Pressplatten und Lösungsfilme. Die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung werden stark von den ablaufenden Deformationsmechanismen im Material bestimmt. Diese sind bei gegebener Morphologie signifikant von der Orientierung der Mikrodomänen gegenüber der Deformationsrichtung abhängig. Am Beispiel von LN3, welches für alle drei Herstellungsverfahren eine lamellare bzw. lamellenartige Morphologie ausbildet, werden die ablaufenden Deformationsmechanismen näher erläutert.

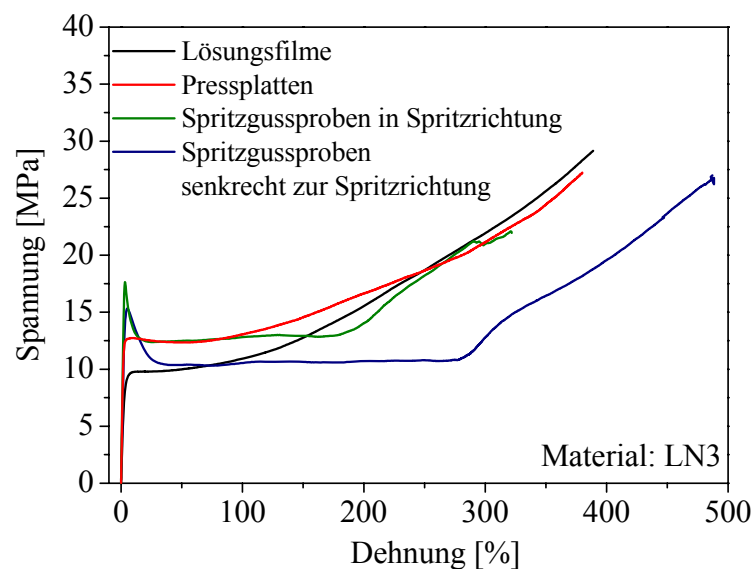


Abbildung 49 Spannungs-Dehnungs-Verhalten von LN3 in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen

Der E-Modul des LN3 weist für Lösungsfilme mit isotroper Makrostruktur den niedrigsten Wert von etwa 220 MPa auf. Für Spritzgussproben mit einer Orientierung senkrecht zur

Deformationsrichtung beträgt er etwa 440 MPa. Den höchsten E-Modul von etwa 650 MPa erreichen Spritzgussproben mit einer Orientierungsrichtung parallel zur Deformationsrichtung. Diese Ergebnisse stimmen qualitativ mit den Resultaten von Cohen et al. [140] und Allan et al. [207] überein, welche orientierte lamellare SBS-Triblockcopolymere hinsichtlich des Deformationsverhaltens untersucht haben. Dabei zeigen Proben mit einer Orientierung parallel zur Deformationsrichtung den höchsten E-Modul, gefolgt von Proben mit einer senkrechten Orientierung der Lamellen. Proben mit einer Orientierung diagonal (45°) zur Deformationsrichtung weisen den niedrigsten E-Modul auf. Die einzelnen Orientierungen der Mikrodomänen in den LN3-Lösungsfilmen, welche makroskopisch isotrop sind, nehmen hauptsächlich einen bestimmten Winkel zur Deformationsrichtung ein. Nur wenige Lamellen liegen genau parallel oder senkrecht zur Deformationsrichtung. Das bedeutet, die Lamellen erfahren hauptsächlich einen Deformationsmechanismus, wie er für eine diagonale Orientierung der Lamellen beschrieben wird [140]. Cohen et al. konnten für Proben mit paralleler Orientierung nach der Streckgrenze einen ausgeprägten Einschnürungsbereich feststellen, was auch im Fall der LN3/LN4-Spritzgussproben durch den zunächst starken Abfall der Spannung und dem anschließenden Fließen bei konstanter Spannung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm deutlich wird. In senkrecht orientierten Lamellen kann sich eine Chevronstruktur ausbilden [140,108]. Im Fall einer diagonalen Ausgangsrichtung der Lamellen, kommt es bei geringen Deformationen zur Ausbildung von Scherbändern. Der Bereich der Dehnungserweichung ist für Spritzgussproben am stärksten ausgeprägt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass in den LN3-Spritzgussproben keine eindeutige Lamellenstruktur, sondern eher eine bikontinuierliche Morphologie ausgebildet wird. Ein deutlich stärker ausgeprägten Einschnürungsbereich für bikontinuierliche Strukturen im Vergleich zu lamellaren Strukturen konnte bereits von Sakurai et al. [105] und Thomas und Mitarbeitern [138] festgestellt werden und weist auf eine bessere mechanische Wirksamkeit dieser Struktur gegenüber klassischen Morphologien hin.

Bei sehr hohen Deformationen gestaltet sich das Spannungs-Dehnungs-Verhalten für alle drei Ausgangsorientierungen gleich. Es erfolgt ein Übergang vom elastisch-plastischen Verhalten zu gummiartigen Verhalten (plastic-to-rubber-transition). Dies resultiert aus dem Aufbrechen der PS-Lamellen und führt damit zur Entlastung der PB-Lamellen, welche sich nun in Zug oder Scherung ungehindert dehnen können. Der Prozess der Dehnungserhärtung, der durch einen starken Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurve gekennzeichnet ist, wird durch das fortlaufende Aufbrechen der glasartigen PS-Domänen bestimmt. Cohen et al. [140] zeigten, dass dieser Prozess für die diagonale Deformation am stärksten ausgeprägt ist, da in diesem

Fall die Lamellenbruchstücke am größten sind und bei höheren Dehnungen noch eine weitaus stärkere Fragmentierung der PS-Domänen erleiden. Diese Ergebnisse decken sich exakt mit denen der LN3/LN4-Lösungsfilme. Auch hier ist der Bereich der Dehnungserhärtung am größten.

5.5. Bruchverhalten

Die bruchmechanischen Untersuchungen an LN3/LN4-Pressplatten wurden auf der Basis des Essential-Work-of-Fracture- (EWF-) Konzeptes ausgewertet, welches in Kap. 2.8.3 eingeführt wurde. Die Selbstähnlichkeit der Kraft-Verlängerungs-Kurven für verschiedene Ligamentbreiten wird für alle untersuchten Materialien als eine der Gültigkeitsbedingungen für die Anwendbarkeit des EWF-Konzeptes gewährleistet. In Abb. 50 sind die Kraft-Verlängerungs-Diagramme für LN3, LN4 sowie Blends mit 60 und 70 M.-% LN3 dargestellt.

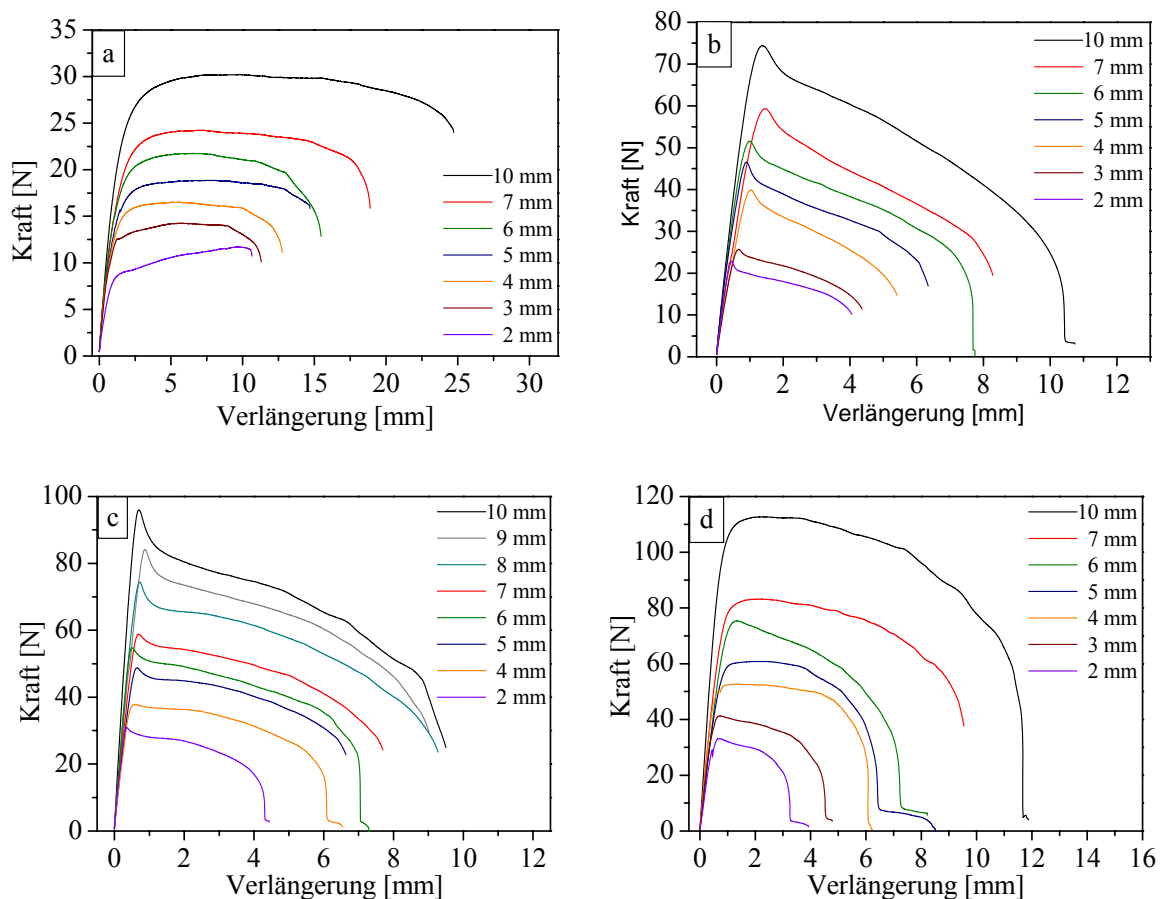


Abbildung 50 Kraft-Verlängerungs-Diagramme für LN3/LN4-Blends (Pressplatten): a) LN4, b) Blend mit 60 M.-% LN3, c) Blend mit 70 M.-% LN3, d) LN3

Abb. 51a zeigt die Kraft-Verlängerungs-Kurven in Abhängigkeit der Zusammensetzung für die Ligamentbreite $l = 6$ mm. Hierbei wird die Änderung des Bruchverhaltens mit ansteigendem LN3-Anteil in den Blends deutlich. Während LN4 und Blends mit LN3-Anteilen bis zu 40 M.-% elastomeres Verhalten mit geringen Maximalkräften und großer Dehnung zeigen, ändert sich das Bruchverhalten mit weiterer Zunahme an LN3 im Blend zu thermoplastischem Verhalten mit einer ausgeprägten Maximalkraft und einer Verringerung der Dehnung. Während die Maximalkraft mit der Zugabe an LN3 stetig zunimmt, bleibt die maximale Dehnung nach anfänglicher Reduzierung ab einem LN3-Gehalt von 50 M.-% relativ konstant. Das s_{max}/F_{max} -Verhältnis der Blends ist in Abb. 51b dargestellt, welche die Abnahme der Duktilität in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Morphologie verdeutlicht.

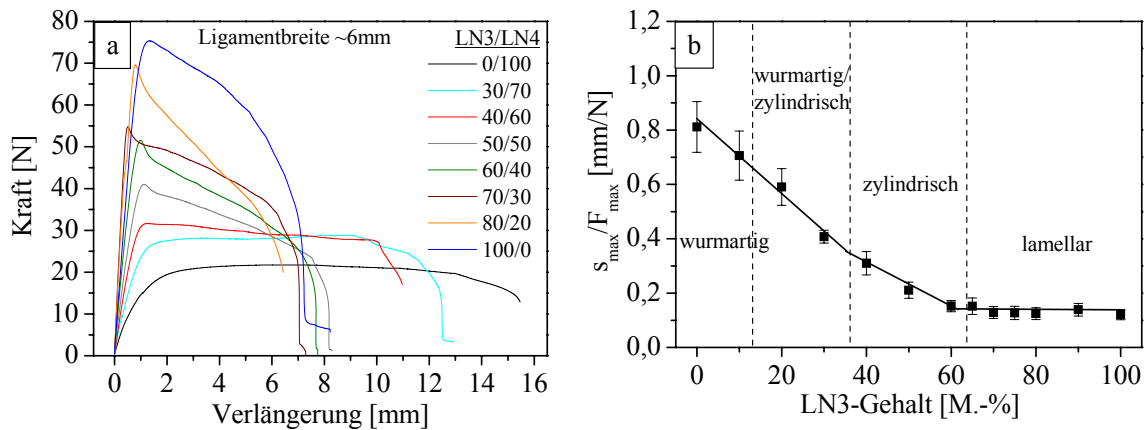


Abbildung 51 a) Kraft-Verlängerungs-Diagramme von LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung für die Ligamentlänge $l = 6$ mm, b) s_{max}/F_{max} -Verhältnis der LN3/LN4-Blends in Abhängigkeit der Morphologie

Die spezifische Brucharbeit als Funktion der Ligamentbreite ist in Abb. 52a am Beispiel von LN3, LN4 sowie für Blends mit 60 und 70 M.-% aufgetragen und gibt Auskunft über w_e als Maß für den Widerstand gegenüber Rissinitiierung (Schnittpunkt des Geradenfits mit der y-Achse). Dabei kann eine signifikante Abnahme von w_e für alle Blends und LN3 ($w_{e-LN3} = 17,9$ N/mm²) gegenüber dem LN4 ($w_{e-LN4} = 29,4$ N/mm²) festgestellt werden. Die w_e -Werte für Blends mit 30 – 100 M.-% LN3 fluktuieren ohne erkennbaren Trend zwischen 12,3 N/mm² und 17,9 N/mm². Sie liegen im Durchschnitt bei $w_e = 14,9 \pm 2,2$ N/mm und sind offenbar unabhängig von der Zusammensetzung und dem Phasenverhalten. Aufgrund der großen Standardabweichung, welche möglicherweise mit einer hohen Kerbempfindlichkeit im Zusammenhang steht, kann w_e nicht im Detail diskutiert werden. Weiterführende Untersuchungen an DENT-Proben unter Variation des Kerbradius sind daher sinnvoll.

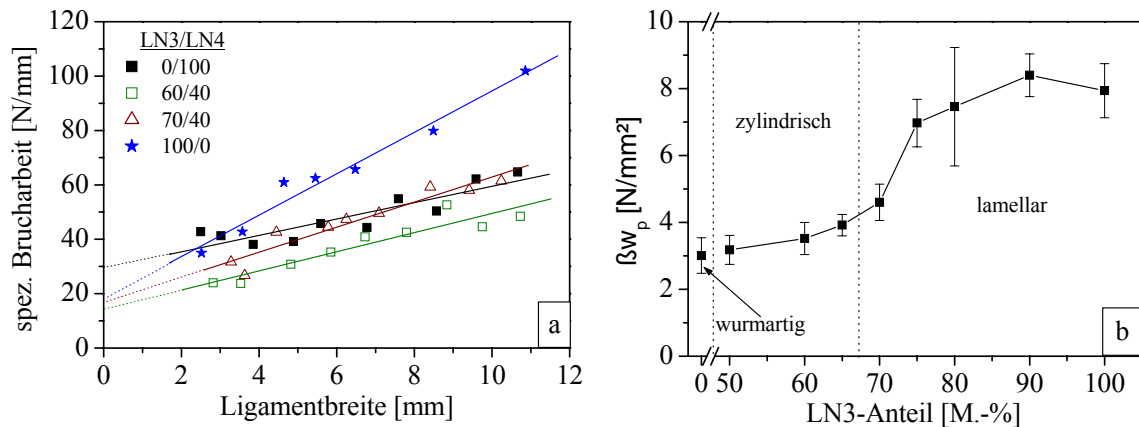


Abbildung 52 Bruchmechanische Kennwerte von LN3/LN4-Blends: a) spezifische Brucharbeit in Abhängigkeit der Ligamentbreite, b) β_{w_p} in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung

In Abb. 52b ist β_{w_p} über der Zusammensetzung aufgetragen. Dabei ist eine nicht-lineare Abhängigkeit des Rissausbreitungswiderstandes von der Zusammensetzung zu beobachten. β_{w_p} ist für LN4 ($3,01 \pm 0,53$ N/mm²) ähnlich gering wie für Blends mit 50 M.-% LN3 ($3,18 \pm 0,43$ N/mm²). Für Blends mit LN3-Gehalten zwischen 10 und 40 M.-% weist β_{w_p} eine große Standardabweichung auf, liegt jedoch unterhalb der Werte für Blends mit lamellarer Morphologie. Bei hohen LN3-Anteilen steigt β_{w_p} signifikant an, was offensichtlich mit der Änderung der Morphologie von Zylindern zu Lamellen zwischen 65 und 70 M.-% LN3 im Zusammenhang steht.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von LN4, Blends mit 60 M.-% LN3 und LN3 sind in Abb. 53 gezeigt. Deutlich vergrößerte Aufnahmen der Bruchflächen von Blends mit 40, 60 und 70 M.-% LN3 sind in Abb. 54 dargestellt. Die REM-Aufnahmen geben Auskunft über die ablaufenden mikromechanischen Deformationsprozesse während des Bruchvorgangs. In den Blends kann mit zunehmendem LN3-Anteil ein von der Morphologie und der Zusammensetzung abhängiger Übergang von entropie-elastisch (wurmartige Struktur) zu viskoelastisch (lamellare Struktur) dominierter Deformation beobachtet werden. Die Bruchfläche von LN4 (Abb. 53a) weist eine kontinuierliche und homogene Struktur auf, welche typisch für stetiges Reißen des Materials ist. Die lokalen Dehnungen in der Elastomermatrix sind deutlich höher als in den PS-Domänen, was zu einer hohen Energiedissipation und Rissausbreitungsstabilität führt, was bereits von Lach et al. [152] an SB-Sternblock/S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends diskutiert wurde und mit den Ergebnissen der Dehnungsfeldanalyse (Kap. 5.6) und der Rissausbreitungskinetik (Kap. 5.7) korreliert.

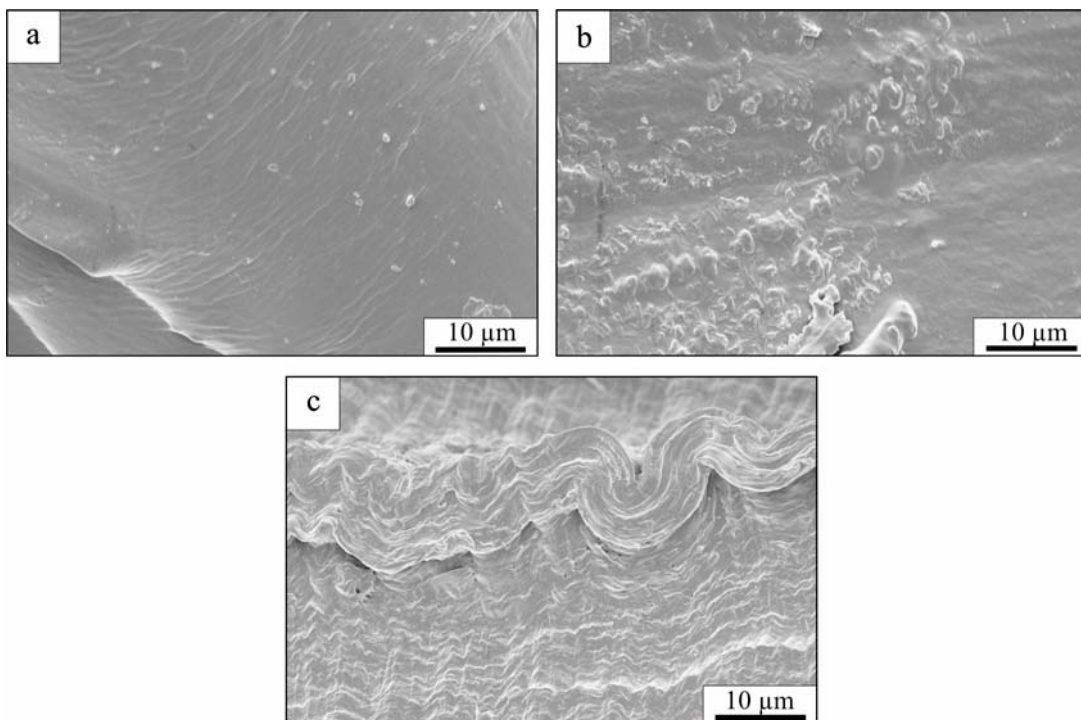


Abbildung 53 REM-Aufnahmen der Bruchflächen von a) LN4, b) Blend mit 60 M.-% LN3, c) LN3

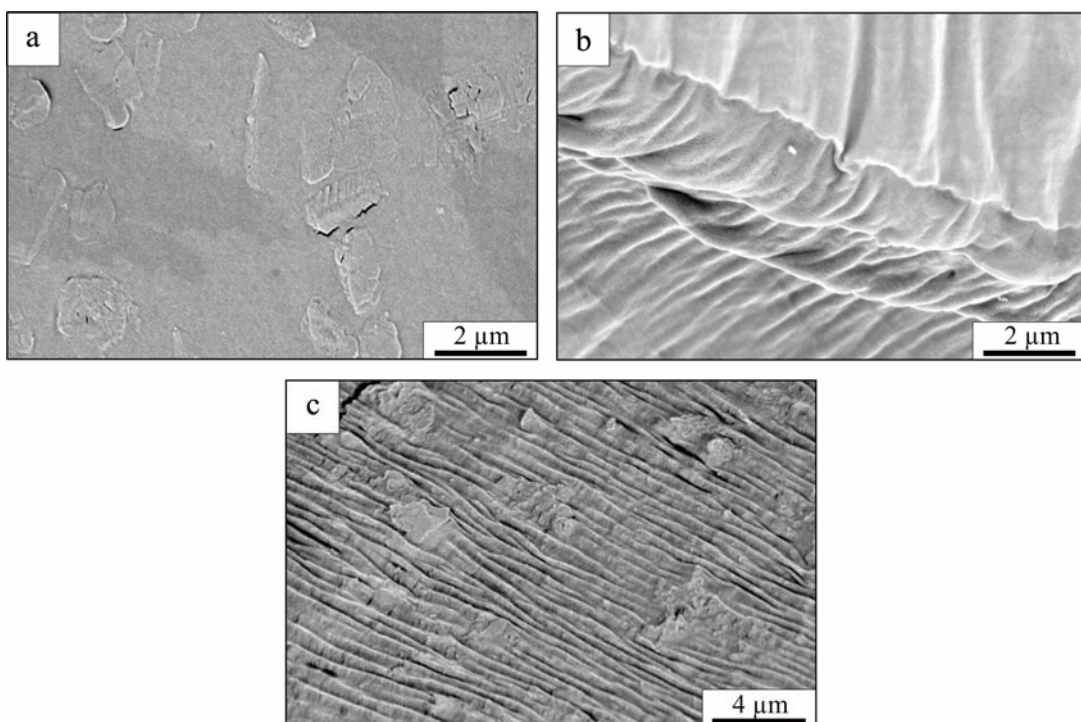


Abbildung 54 REM-Aufnahmen der Bruchflächen von a) Blend mit 40 M.-% LN3, b) Blend mit 60 M.-% LN3, c) Blend mit 70 M.-% LN3

Bis zu einem Anstieg des LN3-Anteils bis auf 60 M.-% besitzen die Bruchflächen noch Merkmale der entropie-elastischen Deformation, jedoch treten auch Bereiche lokalen Scherfließens (Abb. 53a-b, Abb. 54a-b) auf. Mit dem Übergang zu lamellaren Strukturen bei Blends mit 70 –100 M.-% LN3 zeigen die Bruchflächen Charakteristika einer intensiven plastischen Deformation und damit einhergehendem Scherfließen vor Eintreten des Bruches, welche auf eine größere Deformation der PS-reichen und PB-reichen Domänen als bei Blends mit geringeren LN3-Anteilen hinweisen (Abb. 53c, Abb. 54c). Die Bildung von Crazes konnte nicht beobachtet werden, was sich durch die PS-Lamellendicke in den Blends erklären lässt, welche mit Werten von etwa 16-22 nm deutlich geringer ist als die von Adhikari und Mitarbeitern [109,153] gefundene kritische PS-Lamellendicke (~30 nm) um Crazing in SB-Blockcopolymerblends zu verursachen.

5.6. Dehnungsfeldanalyse

Die Dehnungsfeldanalyse liefert Informationen zur Dehnungsfeldentwicklung während der Deformation und damit über das Bruchverhalten der Probe. Die Dehnungsverteilung in der Nähe der Risspitze steht in engem Zusammenhang mit der Energiedissipation während der Rissinitiierung und –ausbreitung und demzufolge mit der Risszähigkeit des Materials. Bereits Yongqi et al. [208] berichteten über die Relevanz der Messung der Dehnungsfeldverteilung vor der Risspitze für ein besseres Verständnis der Bruchvorgänge im Material. Die Dehnungsfelder der untersuchten Blends bestätigen, dass die vollständige Plastifizierung des Ligaments vor der Rissausbreitung stattfindet (erste Bedingung für EWF-Konzept). In Abb. 55 sind die Dehnungsfelder für das symmetrische LN4 mit wurmartiger und in Abb. 56 für das asymmetrische LN3 mit lamellarer Struktur gegenübergestellt. Die Gaußkurven beschreiben das Dehnungsverhalten in der plastischen Zone zu verschiedenen Zeitpunkten der Verformung, welches durch die Ausbreitung der Dehnung senkrecht zum Ligament, d. h. in Richtung der Zugachse (x-Achse), die Intensität der Dehnung (y-Achse) und die Kurvenform (Gaußverteilung) charakterisiert wird.

LN4 zeigt elastomeres Verformungsverhalten mit einer breiten Ausdehnung des Dehnungsfeldes und einer homogenen Dehnungsfeldentwicklung bis 120 s. Dagegen ist die Ausdehnung des Dehnungsfeldes bei LN3 nur halb so groß und lokale Deformation tritt bereits nach ca. 40 s bei gleicher Dehnungsintensität ein. Das weist auf einen geringen Widerstand gegenüber Rissinitiierung bei dem lamellaren LN3 gegenüber dem LN4 mit wurmartiger Struktur hin, was bereits durch die niedrigen w_e -Werte nachgewiesen wurde.

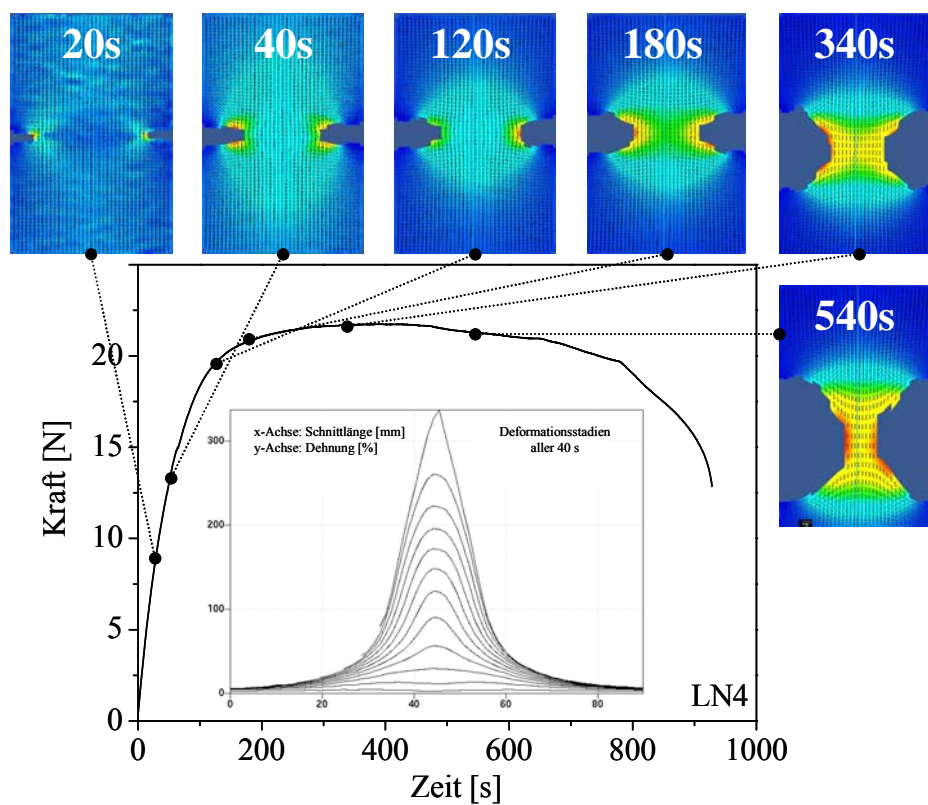


Abbildung 55 Zeitliche Dehnungsfeldentwicklung in LN4

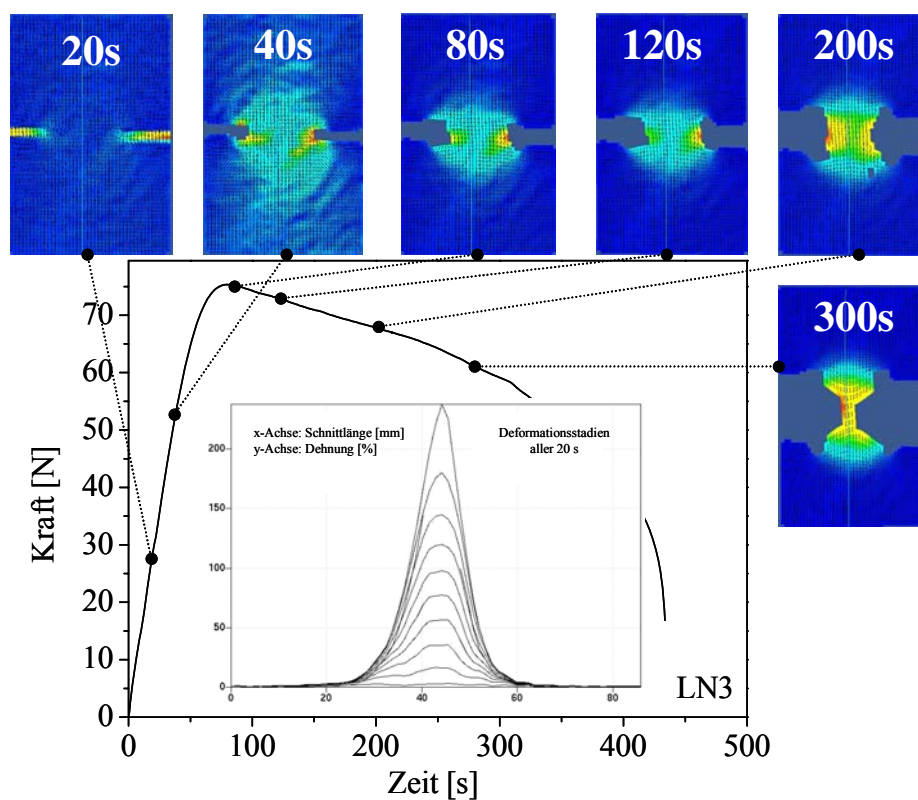


Abbildung 56 Zeitliche Dehnungsfeldentwicklung in LN3

Die Dehnungsfelder und die Dehnungsverteilung für ein Blend mit 60 M.-% LN3 und ein Blend mit 70 M.-% LN3 sind in Abb. 57 und Abb. 58 in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Aufgrund des Übergangs von einer zylindrischen zu einer lamellaren Morphologie bei Erhöhung des LN3-Anteils in den Blends von 60 auf 70 M.-% ist die Dehnungsfeldentwicklung in diesen beiden Proben besonders relevant [200]. Anhand der Gaußkurven zur Dehnungsverteilung wird deutlich, dass die Lokalisierung der Deformation bei dem Blend mit 60 M.-% LN3 etwa nach einer Deformationszeit von 60 s eintritt. Dagegen erfährt das Blend mit 70 M.-% LN3 bereits nach 40 s eine deutliche Lokalisierung der Deformation, was auf einen geringeren Widerstand gegenüber Rissinitiiierung des Blend mit lamellarer Morphologie hinweist. Die Dehnungsintensität (y-Achse) ist im zylindrischen Blend etwa 50 % höher als im lamellaren Blend, was auf einen höheren elastomeren Anteil im Blend mit 60 M.-% LN3 zurückzuführen ist. Dagegen ist die radiale Ausbreitung (x-Achse) des Dehnungsfeldes für beide Materialien nahezu identisch, d. h. beide Materialien bilden eine ähnlich große plastische Zone aus, in der Energie dissipiert wird. Das lässt auf ein ähnliches Rissausbreitungsverhalten schließen, was durch die Charakterisierung der Rissausbreitungskinetik im folgenden Kapitel diskutiert wird.

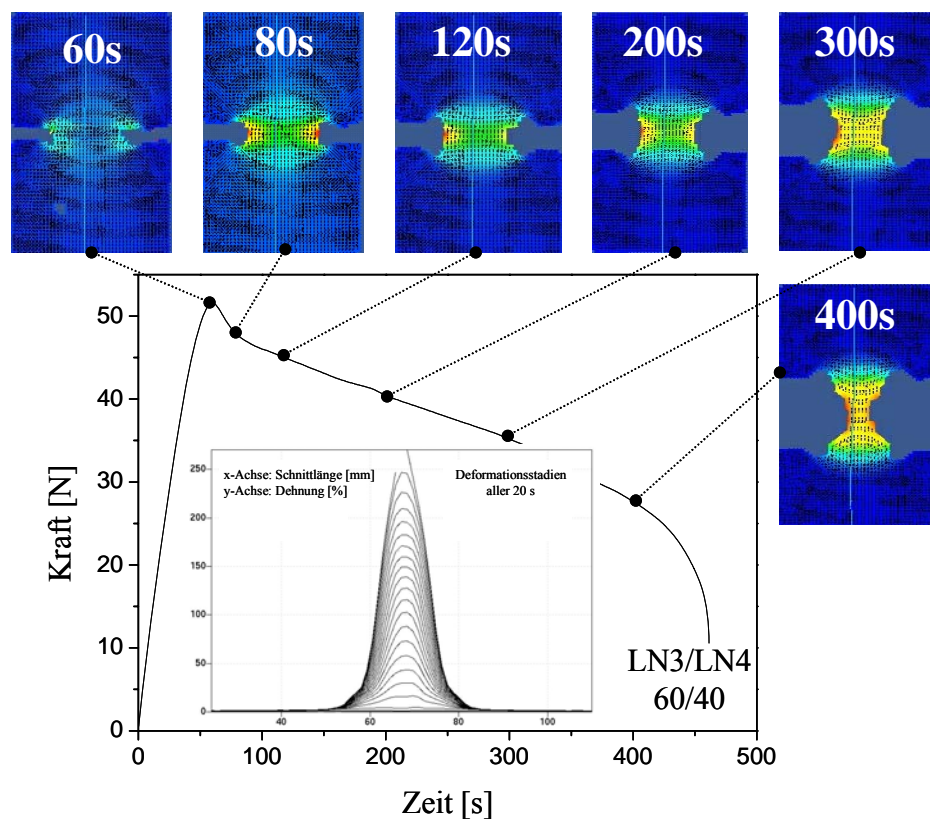


Abbildung 57 Zeitliche Dehnungsfeldentwicklung in einem Blend mit 60 M.-% LN3

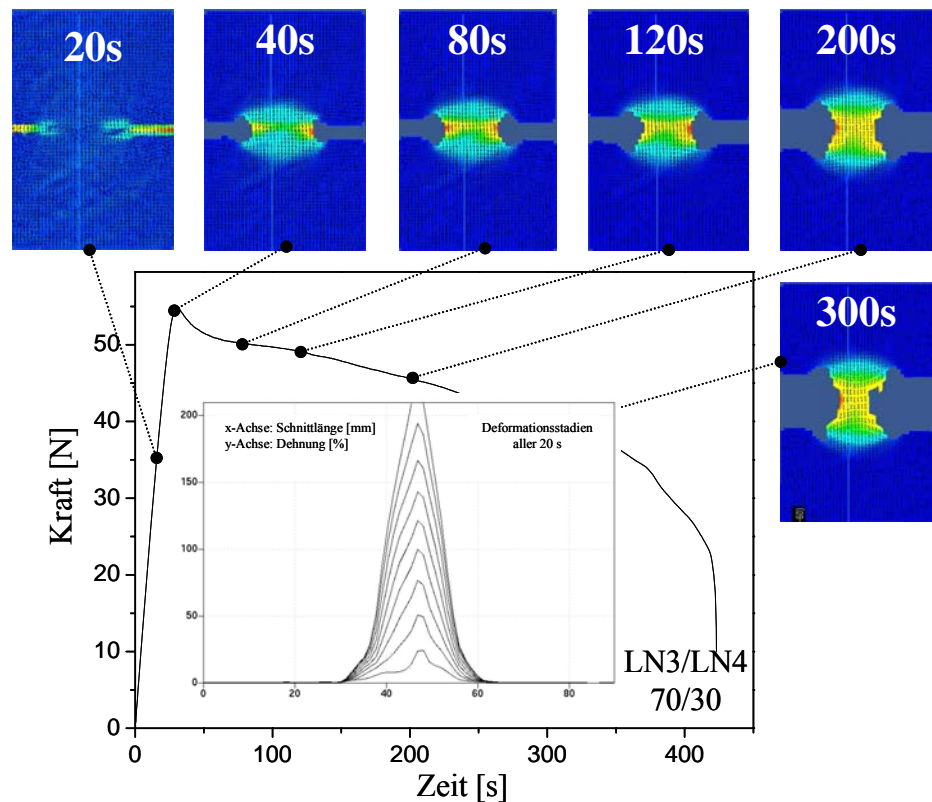


Abbildung 58 Zeitliche Dehnungsfeldentwicklung in einem Blend mit 70 M.-% LN3

5.7. Rissausbreitungskinetik

Zur Interpretation der Rissausbreitungskinetik wurden aus den Videobildern der LN3/LN4-Blends die Rissausbreitungsgeschwindigkeiten ermittelt. In Abb. 59 ist der Rissfortschritt Δa und die Rissspitzenöffnungsverschiebung (CTOD, δ) in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Der Bruchprozess in den LN3/LN4-Blends wird, besonders bei hohen LN4-Anteilen, durch die Rissaufweitung dominiert, was an den höheren Werten für die Rissöffnung gegenüber denen des Rissfortschritts bei gleichen Zeiten verdeutlicht wird. Ein signifikanter Übergang im Risswachstumsverhalten ist von 40 zu 60 M.-% LN3-Anteil in den Blends zu beobachten. Rissöffnung und Rissfortschritt erfolgen für Blends mit 60 bis 100 M.-% LN3 wesentlich schneller als für Blends mit geringeren LN3-Anteilen. Dabei unterscheidet sich das Risswachstumsverhalten der Blends mit hohen LN3-Anteilen jedoch kaum, was die Beobachtungen der Dehnungsfeldanalyse bestätigt. Die Risswiderstandskurven der Blends, welche den Zusammenhang zwischen den bruchmechanischen Parametern (J-Integral, Rissöffnung δ) und des Rissfortschritts Δa charakterisieren, sind in Abb. 60 dargestellt. Abb. 60a zeigt die Rissöffnung als Funktion des Rissfortschrittes für die LN3/LN4 Blends und beschreibt die Rissausbreitungsstabilität in diesen Materialien. Die Stabilität der Rissausbreitung, welche den inneren Rissausbreitungswiderstand des Materials kennzeichnet,

ist demnach bei Blends mit LN3-Anteilen bis zu 40 M.-% deutlich höher als in Blends mit 60 bis 100 M.-% LN3. Dieser Übergang im Bruchverhalten bei LN3-Anteilen zwischen 40 und 60 M.-% korreliert mit dem beobachteten Übergang im Phasenverhalten in diesem Zusammensetzungsbereich (Kap. 5.2). Eine morphologieabhängige Änderung des Risswachstumsverhaltens in den Blends kann nicht festgestellt werden. Das bedeutet, dass die Stabilität gegenüber Rissausbreitung durch die Phasenmischbarkeit in den Blends und nicht durch die Morphologie kontrolliert wird [209].

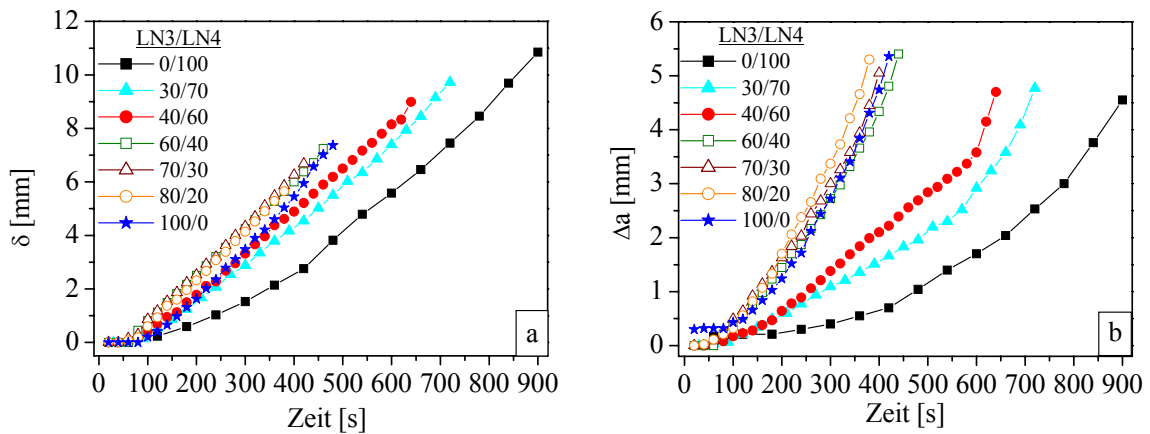


Abbildung 59 a) Rissöffnung δ , b) Rissfortschritt Δa in LN3/LN4-Blends als Funktion der Zeit

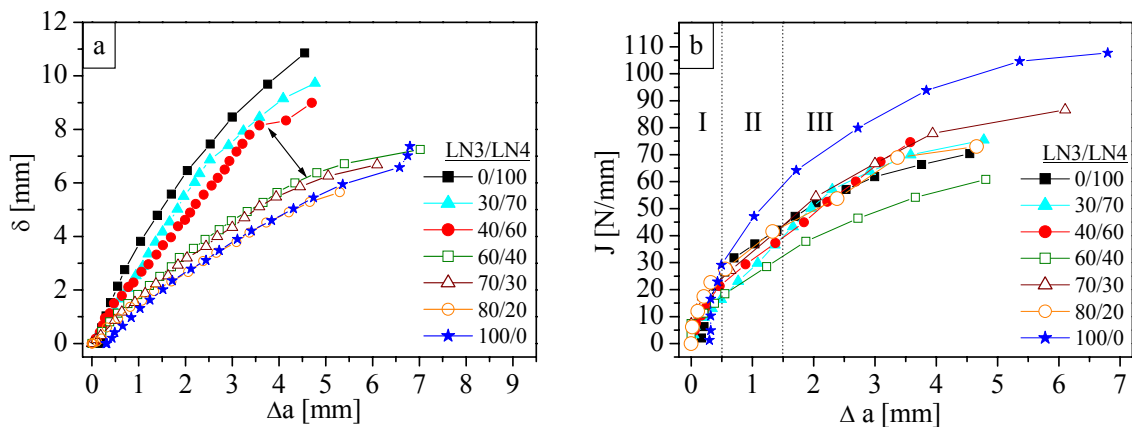


Abbildung 60 Risswiderstandskurven der LN3/LN4-Blends: a) Rissöffnung δ , b) J-Integral als Funktion des Rissfortschritts mit den drei Stadien des Risswachstums

In Abb. 60b ist das J-Integral als Funktion des Rissfortschritts Δa dargestellt. Das J-Integral ist ein Maß für die Energiedissipation während des Rissausbreitungsprozesses und damit für

die Zähigkeit des Materials. Die Änderung des Anstieges in den Kurven impliziert drei verschiedene Bruchmodi, welche über die verschiedenen Stadien des Risswachstums (Rissaufweitung, Rissinitiierung, Rissausbreitung) Auskunft geben. Die Rissaufweitung dominiert bis zu einem Δa -Wert von 0,5 mm. Im Stadium II dominiert die Rissinitiierung, jedoch finden teilweise auch die Prozesse der Rissaufweitung und der Rissausbreitung statt. Bei $\Delta a \sim 1,5$ mm setzt stabile Rissausbreitung ein (Stadium III). Zur Charakterisierung des Widerstandes gegenüber Rissinitiierung wurden die J-Integral-Werte bei $\Delta a = 0,5$ ($J_{0.5}$) ermittelt, welche nach Mai und Cotterell [20] eine Äquivalenz zur „essential work of fracture“ w_e aus dem EWF-Konzept aufweisen. Die $J_{0.5}$ -Werte sind mit $J_{0.5} = 22,4 \pm 3,9$ N/mm über die gesamte Blendzusammensetzung unter Berücksichtigung einer großen Standardabweichung relativ konstant. Dieses Ergebnis korreliert mit den ermittelten w_e -Werten aus dem EWF-Konzept, welche mit $w_e = 14,9 \pm 2,2$ N/mm unabhängig von der Zusammensetzung und dem Phasenverhalten sind. Dennoch ist es schwierig, einen exakten Beginn der Rissinitiierung festzulegen, da es sich hier um eine Materialcharakterisierung im Bereich der „Post-Yield“-Bruchmechanik handelt. Anhand des Kurvenanstiegs und des Plateaubereichs im Stadium III in Abb. 60b wird deutlich, dass für LN3 der größte Energiebetrag zur Rissausbreitung aufgebracht werden muss, also die Bruchzähigkeit im Vergleich zu allen anderen Blendzusammensetzungen am höchsten ist. Anhand des Kurvenverlaufs kann generell ein ähnliches energetisches Rissausbreitungsverhalten für alle Blendzusammensetzungen festgestellt werden. Dabei muss ein Fehlerbereich berücksichtigt werden, welcher aufgrund der Einprobenmethode bei der Auswertung der Rissausbreitungskinetik durchaus von hoher Relevanz ist und eine detaillierte Diskussion des J-Integrals an dieser Stelle nicht erlaubt.

Zur Beschreibung der Kinetik des Risswachstums kann die Ableitung bruchmechanischer Parameter, wie die CTOD-Rate herangezogen werden. In Abb. 61a ist die Rissöffnungsgeschwindigkeit $d\delta/dt$ über dem Rissfortschritt Δa dargestellt. Abb. 61b stellt die CTOD-Rate für $\Delta a = 4,5$ mm in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung dar. Die höchste Rissöffnungsgeschwindigkeit bei stabiler Rissausbreitung (Stadium III) weist das Blend mit 70 M.-% LN3 auf, d. h. die Aktivierungsenergie für plastische Deformation ist hier offenbar am geringsten [152]. In Kap. 5.2 wird gezeigt, dass Blends mit 70 M.-% LN3 ein Maximum im Schubmodul G' aufweisen, also offenbar den größten Anteil einer reinen PS-Phase besitzen. Demnach wird die Rissöffnungsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung der reinen PS-Phase, also dem Verhältnis von kurzen und langen PS-Blöcken in der PS-Phase, beeinflusst. In LN3 ist die Rissöffnungsgeschwindigkeit bei stabiler Rissausbreitung dagegen sehr niedrig, was offenbar mit dem hohen PS-Anteil und

dem damit verbundenen Anstieg in der PS-Lamellendicke in diesem Material verbunden ist. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Rissausbreitungskinetik von der Phasenmischbarkeit in den Blends kontrolliert wird.

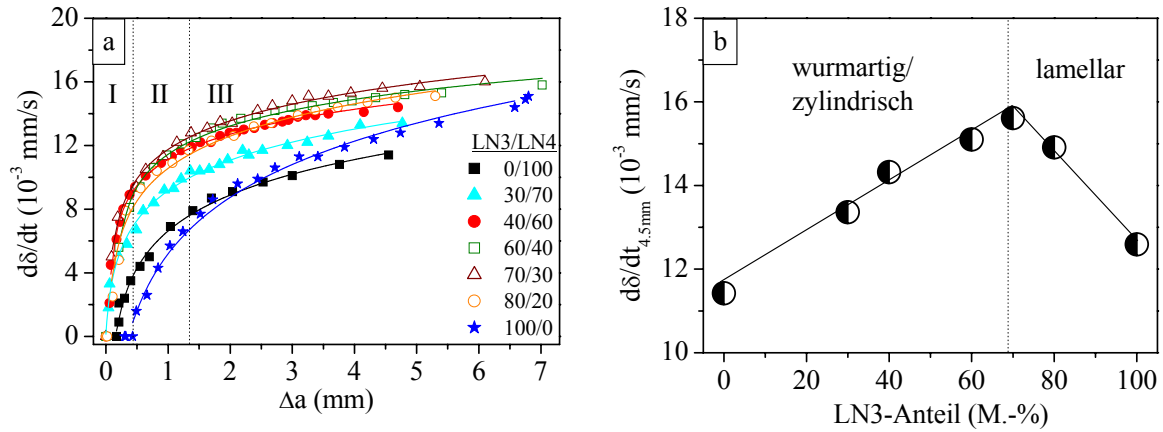


Abbildung 61 a) Rissöffnungsgeschwindigkeit $d\delta/dt$ als Funktion des Rissfortschritts Δa mit den drei Stadien des Risswachstums in LN3/LN4-Blends. b) CTOD-Rate für $\Delta a = 4,5$ mm in Abhängigkeit der LN3/LN4-Blendzusammensetzung

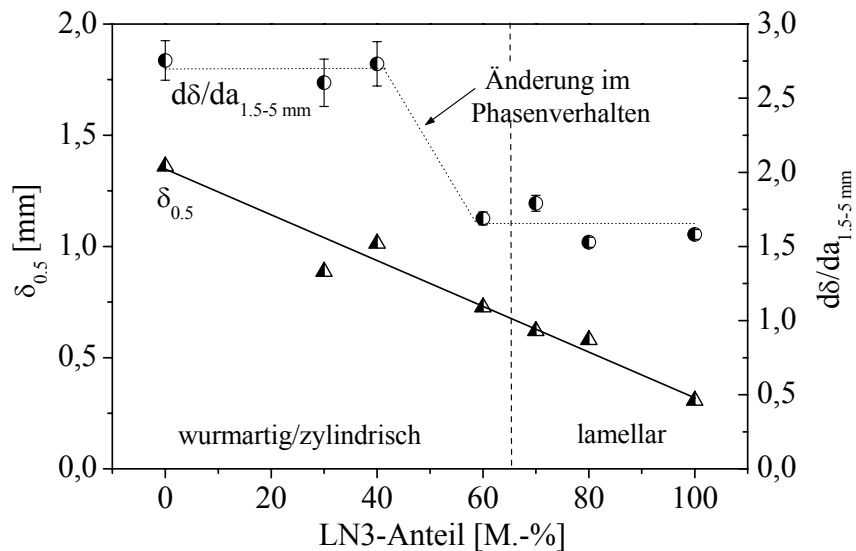


Abbildung 62 Rissöffnung $\delta_{0,5}$ bei einem Rissfortschritt von $\Delta a = 0,5$ mm (Stadium II) als Maß für den Widerstand gegenüber der Rissinitiation und durchschnittliche Rissausbreitungsstabilität $d\delta/da$ im Bereich von $\Delta a = 1,5-5$ mm (Stadium III) in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung

In Abb. 62 ist zum einen die Rissöffnung $\delta_{0,5}$ bei einem Rissfortschritt von $\Delta a = 0,5$ mm (Stadium II) als Maß für den Widerstand gegenüber der Rissinitiation und zum anderen die durchschnittliche Rissausbreitungsstabilität $d\delta/da$ im Bereich von $\Delta a = 1,5-5$ mm

(Stadium III) in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung dargestellt. Die Rissöffnung $\delta_{0.5}$ nimmt nahezu linear mit steigendem LN3-Gehalt ab und lässt auf eine Abhängigkeit des Widerstandes gegenüber Rissinitiation von der Zusammensetzung schließen. Dagegen kann ein signifikanter Abfall der Rissausbreitungsstabilität $d\delta/da$ bei einer Änderung des LN3-Gehalts von 40 auf 60 M.-% beobachtet werden. Dieser wird durch einen Übergang im Phasenverhalten aufgrund einer Änderung des Verhältnisses von langen und kurzen PS-Außenblöcken (siehe Kap. 5.2) in diesem Zusammensetzungsbereich der Blends verursacht.

Die Ergebnisse verdeutlichen die Komplexität der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in S-SB-S-Triblockcopolymerblends. Während die Kinetik der Rissausbreitung, bzw. die Rissausbreitungsstabilität $d\delta/da$ offensichtlich vom Phasenverhalten abhängig ist, wird der Widerstand gegenüber Rissinitiation $\delta_{0.5}$ von der Zusammensetzung (PS-Gesamtanteil) kontrolliert. Die β_{w_p} -Werte weisen darauf hin, dass der Widerstand gegenüber Rissausbreitung von der Morphologie abhängig ist.

6. Multifropfcopolymere als neue thermoplastische Elastomere

6.1. Untersuchte Materialien

Multifropfcopolymere mit in regelmäßigen Abständen angeordneten tri-, tetra- und hexafunktionellen Verknüpfungspunkten (Abb. 63) wurden untersucht, um den Einfluss der Kettenarchitektur auf die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Die Synthese erfolgte mittels anionischer Polymerisation durch Kopplung von difunktionellen Polyisopren-Anionen und Polystyrol-Armen mit Chlorsilanen verschiedener Funktionalitäten und ist in der Literatur beschrieben [210]. Da der Kopplungsprozess eine stufenartige Polymerisation ist, der zu polydispersen Produkten führt, wurde eine Fraktionierung der Materialien jeweils in drei Fraktionen mit hohem, mittlerem und geringem Molekulargewicht durchgeführt, jede mit niedriger Polydispersität. Alle drei Fraktionen besitzen die gleiche Kettenarchitektur, variieren jedoch in der Anzahl der Verknüpfungspunkte pro Moleküleinheit.

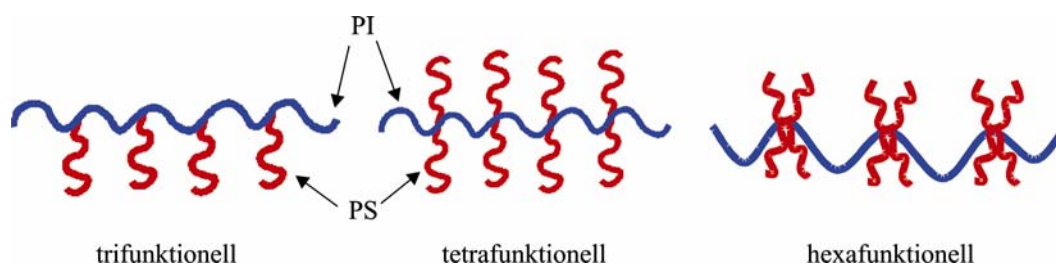


Abbildung 63 Architekturen der untersuchten PI-PS-Multifropfcopolymere

In Tabelle 5 sind die molekularen Eigenschaften der untersuchten Multifropfcopolymere dargestellt. Zur Unterscheidung der einzelnen Materialien wurde eine allgemeine Nomenklatur MG-n- ϕ - β eingeführt. MG steht dabei für „multigraft“, n charakterisiert die Funktionalität der Verknüpfungspunkte, ϕ repräsentiert den gesamten PS-Gehalt in Volumenprozent und β bezieht sich auf die durchschnittliche Anzahl der Verknüpfungspunkte pro Moleküleinheit. Somit bezieht sich zum Beispiel die Nomenklatur MG-6-21-5.2 auf ein hexafunktionelles Multifropfcopolymer mit einem PS-Gehalt von 21 Vol.-% und durchschnittlich 5,2 Verknüpfungspunkten pro Moleküleinheit.

Tabelle 5 Molekulare Eigenschaften der untersuchten Multipfropfcopolymere [211]

Material		Mw ^a [$\times 10^3$ g/mol]	Anzahl Ver- knüpfungs- punkte /Molekül	PS [Vol.- %] ^b	Morphologie	D ^c [nm]
MG-3-17	PS-Arm	31,6				
	PI-Einheit	86				
MG-3-17-3.7		515	3,7	17,2	PS-Kugeln	40,3
MG-3-17-2.6		391	2,6	17,5	PS-Kugeln	42,2
MG-3-17-2.0		315	2,0	17,8	PS-Kugeln	41,0
MG-3-44	PS-Arm	60,3				
	PI-Einheit	48,0				
MG-3-44-3.8		464	3,8	41,6	Lamellen	59,1
MG-3-44-3.3		400	3,3	44,5	Lamellen	59,3
MG-3-44-2.9		360	2,9	45,9	Lamellen	57,6
MG-4-14	PS-Arm	11,1				
	PI-Einheit	97,2				
MG-4-14-5.5		691	5,5	14,2	PS-Kugeln und -Zylinder	28,5
MG-4-14-3.5		475	3,5	14,2	PS-Kugeln und -Zylinder	28,5
MG-4-14-2.5		372	2,5	14,0	PS-Kugeln und -Zylinder	31,5
MG-4-23	PS-Arm	16,8				
	PI-Einheit	87,6				
MG-4-23-6.6		891	6,6	23,3	PS-Zylinder	31,5
MG-4-23-4.4		624	4,4	22,8	PS-Zylinder	31,5
MG-4-23-3.2		472	3,2	22,7	PS-Zylinder	33,9
MG-4-41	PS-Arm	26,6				
	PI-Einheit	63,6				
MG-4-41-7.4		930	7,4	40,8	Lamellen	38,4
MG-4-41-5.3		681	5,3	41,0	Lamellen	38,4
MG-4-41-4.4		572	4,4	41,0	Lamellen	41,0
MG-6-21	PS-Arm	8,2				
	PI-Einheit	86,8				
MG-6-21-5.2		705	5,2	21,8	mikro- phasensepariert	34,6
MG-6-21-3.6		515	3,6	21,6	Lamellen	34,6
MG-6-21-2.7		411	2,7	21,4	Lamellen	34,6
MG-6-35	PS-Arm	13,0				
	PI-Einheit	63,3				
MG-6-35-3.0		409	3,0	35,6	Lamellen	46,4
MG-6-35-2.3		328	2,3	35,4	Lamellen	44,1
MG-6-35-1.9		287	1,9	35,6	Lamellen	38,4

a: gemessen mittels SEC-MALLS-Methode (engl.: size exclusion chromatography with multi-angle laser light scattering).

b: berechnet aus den durchschnittlichen PS-M.-%, welche mittels ^1H NMR und SEC-UV-Analyse gemessen wurden.

c: Domänenabstand $D = 2\pi/q^*$ mit q^* als erster Bragg'sche Reflex.

Für die Untersuchungen wurden je nach Materialverfügbarkeit Lösungsfilme mit Dicken zwischen 0,1 und 0,3 mm aus 2 M.-%igen Toluollösungen hergestellt. Die Lösungen wurden über 14 Tage bei Raumtemperatur langsam abgedampft und die getrockneten Filme für drei Tage unter Vakuum bei 70 °C getempert. Unter diesen Bedingungen können sich Gleichgewichtsmorphologien ausbilden.

6.2. Korrelationen zwischen Architektur, Phasenverhalten und Morphologie

Das morphologische Verhalten der Multipfropfcopolymere kann auf der Basis des „constituting block copolymer“-Konzeptes [8,65,67,68] verstanden werden (Kap. 2.4). Dabei ist eine Voraussage der Morphologie unter Anwendung des Modells von Milner [63] möglich (siehe Abb. 10). In Abb. 64 sind die Morphologien von drei Fraktionen der hexafunktionellen Multipfropfcopolymerserie MG-6-21 dargestellt. Das Multipfropfcopolymer MG-6-21-2.7 mit durchschnittlich 2,7 Verknüpfungspunkten pro Molekül bildet eine hochgeordnete lamellare Struktur mit einem Domänenabstand von 34,6 nm aus, wie das auch den Ergebnissen der Röntgenkleinwinkelstreuung entnommen werden kann [211]. Mit einer Wiederholeinheit von A_2B beträgt nach Milner der Asymmetrieparameter in diesem Multipfropfcopolymer $\varepsilon \approx 2$, wobei die A-Komponente dem Polystyrol entspricht. Das Phasendiagramm sagt für diese Architektur eine lamellare Morphologie voraus, was mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt (Abb. 64a).

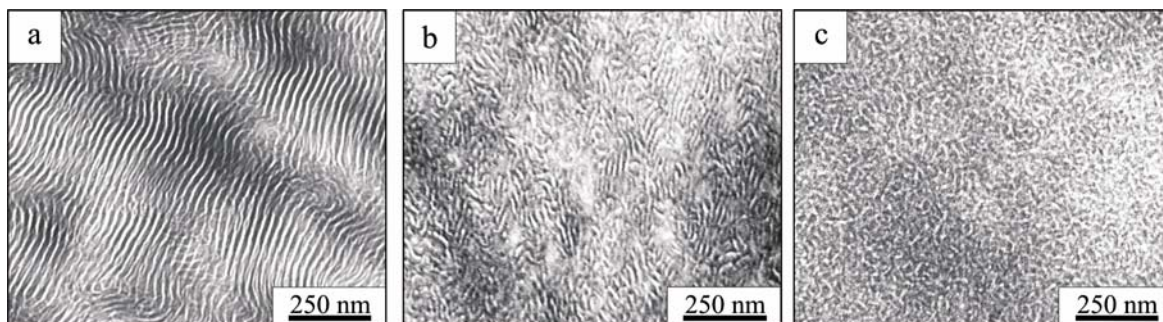


Abbildung 64 TEM-Aufnahmen der Morphologien von hexafunktionellen Multipfropfcopolymeren mit 21 Vol.-% PS in Abhängigkeit der Anzahl der Verknüpfungspunkte: a) MG-6-21-2.7, b) MG-6-21-3.6, c) MG-21-5.2 [211]

Mit ansteigender Zahl an Verknüpfungspunkten wird die Fähigkeit, hochgeordnete Strukturen auszubilden, behindert, da die hohe Anzahl an Verknüpfungspunkten und das hohe Molekulargewicht zu kinetischen Einschränkungen führen. MG-6-21-3.6 zeigt schwach geordnete Lamellen (Abb. 64b) und MG-6-21-5.2 ist mikrophasensepariert ohne Fernordnung (Abb. 64c). Demnach wird mit einer Änderung der Anzahl an Verknüpfungspunkten die

lamellare Morphologie beibehalten, jedoch die Fernordnung der Mikrophasenseparation beeinflusst. Die Multipfropfcopolymere der Serie MG-6-35 bilden aufgrund ihres PS-Volumengehaltes von 35 % ebenfalls lamellare Morphologien aus (Tab. 5). Die Streukurven zeigen, dass auch bei dieser Serie die Fernordnung mit ansteigender Zahl an Verknüpfungspunkten abnimmt [211]. Diese Tendenz kann auch in allen tetra- und trifunktionellen Multipfropfcopolymeren festgestellt werden [68-70]. Die Morphologien von tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren mit etwa 3 Verknüpfungspunkten und unterschiedlichem PS-Anteilen sind in Abb. 65 veranschaulicht. In tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren ist die Wiederholeinheit AB, wobei hier die A-Komponente dem Polyisopren entspricht. Der Asymmetrieparameter beträgt $\varepsilon \approx 1$. Deshalb werden in tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren mit etwa 20 Vol.-% zylindrische Morphologien ausgebildet (Abb. 65b), wogegen hexafunktionelle Multipfropfcopolymere bei diesem PS-Anteil lamellare Morphologien besitzen. Mit ansteigendem PS-Gehalt ändert sich die Morphologie gemäß dem Phasendiagramm nach Milner [63]. Bei einem PS-Anteil von 14 Vol.-% werden Kugeln und Zylinder ausgebildet (Abb. 65b), da sich das Multipfropfcopolymer bei dieser Zusammensetzung im Phasengrenzbereich von sphärischer und zylindrischer Struktur befindet (siehe Abb. 10). Bei einer Erhöhung des PS-Anteils auf 41 Vol.-% wird eine lamellare Struktur ausgebildet (Abb. 65c).

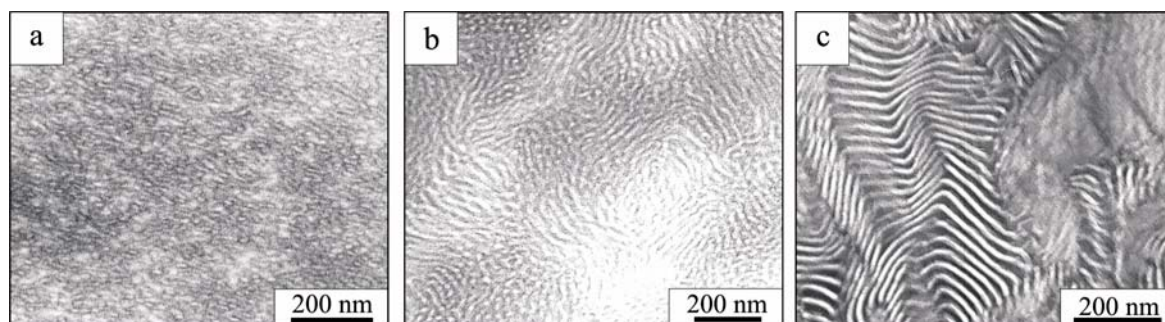


Abbildung 65 TEM-Aufnahmen der Morphologien von tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren mit etwa 3 Verknüpfungspunkten in Abhängigkeit des PS-Anteils: a) MG-4-14-2.5, b) MG-4-23-3, c) MG-4-41-3

In Tab. 5 sind die Morphologien aller untersuchten Multipfropfcopolymere zusammengefasst. Alle entsprechen den Voraussagen des „constituting block copolymer“-Konzeptes und dem allgemeinen Verständnis der Morphologieausbildung in Mikroarm-Sternblock-Wiederholeinheiten [63].

6.3. Mechanische Eigenschaften

6.3.1. Einfluss der Funktionalität und der Anzahl der Verknüpfungspunkte auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Tab. 6 gibt einen Überblick zu den mechanischen Eigenschaften der Multifropfcopolymere, die aus dem Zugversuch ermittelt wurden [211]. In Abb. 66 wird das Spannungs-Dehnungsverhalten von zwei tetrafunktionellen Multifropfcopolymeren mit etwa 21 Vol.-% PS mit dem von den kommerziellen TPEs Kraton 1102 und Styroflex (BASF AG) verglichen. Kraton 1102 ist ein typisches SBS-Triblockcopolymer mit 20,5 Vol.-% PS, während Styroflex aus einem S-SB-S-Triblockcopolymer mit einem statistischen SB-Copolymer als Mittelblock besteht und 58 Vol.-% PS enthält. Die Prüfkörper dieser Materialien wurden auf die gleiche Weise hergestellt und geprüft, wie die Multifropfcopolymermaterialien.

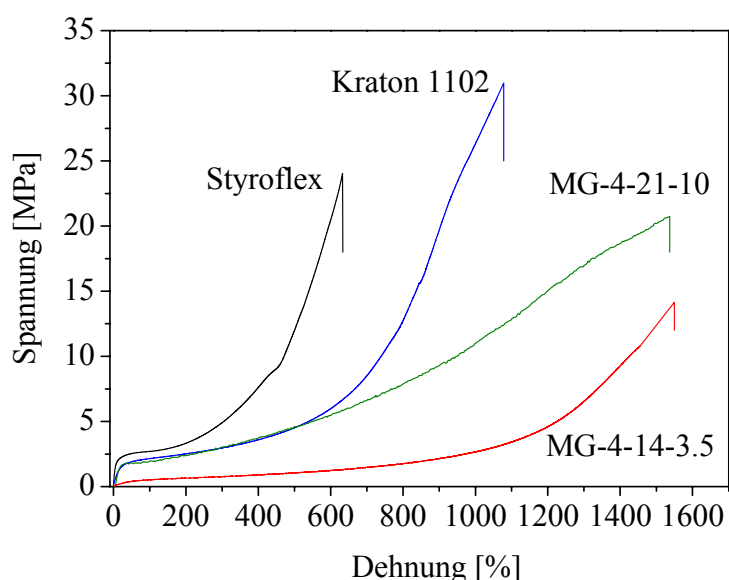


Abbildung 66 Spannungs-Dehnungs-Verhalten von tetrafunktionellen Multifropfcopolymeren im Vergleich zu kommerziellen TPEs

Die mechanischen Eigenschaften von TPEs wie SBS-Triblockcopolymeren werden stark durch deren molekulare Architektur beeinflusst. Die elastomere Mittelblock-Phase bildet Brücken zwischen den glasartigen PS-Domänen aus, was zu einer physikalischen Vernetzung führt und als Ursache für die exzellenten elastomeren Eigenschaften dieser TPEs gilt [122]. Die Voraussetzungen für ein solches Verhalten sind stark segregierte Komponenten mit geringer Grenzflächenbreite und einem ausreichend hohem Molekulargewicht der PS-Blöcke, um ein Herausreißen (engl.: pull-out) von den PS-Domänen zu verhindern. Im Gegensatz zu

Triblockcopolymeren haben Multipfropfcopolymere eine Rückgratkette mit chemisch verschiedenen glasartigen Pfropfarmen, wobei deren Morphologie und Eigenschaften durch Änderung der molekularen Architektur eingestellt werden können. Es konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften von TPEs eine Molekulargewichtsabhängigkeit nur bei $M_n < 100$ kg/mol aufweisen, wo eine geringere Mikrophasenseparation auftritt [129]. Bei $M_n > 100$ kg/mol werden die mechanischen Eigenschaften nicht durch weitere Molekulargewichtserhöhung beeinflusst, da sich alle Materialien innerhalb des Bereiches der starken Phasenseparation (SSL) befinden. Die untersuchten Multipfropfcopolymere haben Molekulargewichte, die viel höher als 100 kg/mol sind, daher ist in diesem Bereich keine Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Molekulargewicht zu erwarten.

Tabelle 6 Mechanische Kennwerte der untersuchten Multipfropfcopolymere sowie Styroflex und Kraton

Probe	E-Modul [MPa]		Streckspannung [MPa]		Zugfestigkeit [MPa]		Bruchdehnung [%]	
	E	Δ^*	σ_y	Δ^*	σ_t	Δ^*	ε_b	Δ^*
MG-3-17-3.7	1,96	1,55	0,08	0,07	6,39	1,63	1385,89	182,63
MG-3-17-2.6	1,03	0,71	0,08	0,04	5,06	1,14	1162,36	36,54
MG-3-44-3.8	180,3	6,35	4,44	0,25	9,75	0,91	792,82	54,08
MG-4-14-5.5	0,5	0	0,35	0,01	18,64	0,99	1472,76	2,88
MG-4-14-3.5	1,13	0,88	0,08	0,03	14,15	1,91	1549,78	74,93
MG-4-23-6.6	3,21	2,42	0,6	0,26	13,64	2,51	1329,54	107,71
MG-4-23-4.4	5,16	3,75	0,32	0,26	11,86	3,33	1272,78	202,26
MG-4-41-7.4	245,88	15,93	5,32	0,34	12,42	1,41	896,74	28,83
MG-4-41-5.3	261,55	5,57	5,72	0,15	12,76	0,71	898,36	29,73
MG-4-41-4.4	248,63	14,26	5,15	0,26	10,19	0,42	785,48	14,68
MG-6-21-5.2	16,06	4,04	0,79	0,27	14,63	3,46	1373,18	168,91
MG-6-21-3.6	26,98	7,95	0,98	0,19	12,24	1,1	1329,27	103,2
MG-6-21-2.7	29,27	9,03	1,39	0,12	11,03	1,08	1264,39	33,36
MG-6-35-3.0	140,33	11,76	3,41	0,19	8,31	0,53	881,46	38,58
Styroflex	42,7	1,32	2,53	0,06	25,99	1,61	646,11	11,94
Kraton	7,83	0,7	1,57	0,11	30,98	1,15	1078,41	25,34

* Standard deviation

Abb. 66 zeigt deutlich, dass Kraton und Styroflex zwar höhere Zugfestigkeiten, jedoch deutlich geringere Bruchdehnungen gegenüber den tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren erreichen. MG-4-21-9.9 weist eine erstaunlich hohe Bruchdehnung von etwa 1550 % auf, welche die Werte der kommerziellen TPEs (Styroflex, 650%; Kraton, 1080%) deutlich übersteigt. Ebenso hohe Bruchdehnungen werden für das MG-4-14-3.5 erreicht. Diese Superelastizität wird durch die spezielle molekulare Architektur der tetrafunktionellen Multipfropfcopolymere verursacht, wie das in Abb. 67 schematisch dargestellt ist. Dabei ist die elastomere PI-Rückgratkette mit mehreren glasartigen PS-Domänen verankert, wobei sich jedem Verknüpfungspunkt zwei PS-Arme befinden [212]. Das führt zu einer verstärkten physikalischen Vernetzung im Vergleich zu trifunktionellen Multipfropfcopolymeren oder linearen Triblockcopolymeren, weil eine erhöhte Zahl an PS-Armen pro Verknüpfungspunkt als auch eine hohe Zahl an Verknüpfungspunkten die Kopplung zwischen der hoch elastischen PI-Rückgratkette und den verstärkenden PS-Armen verbessert.

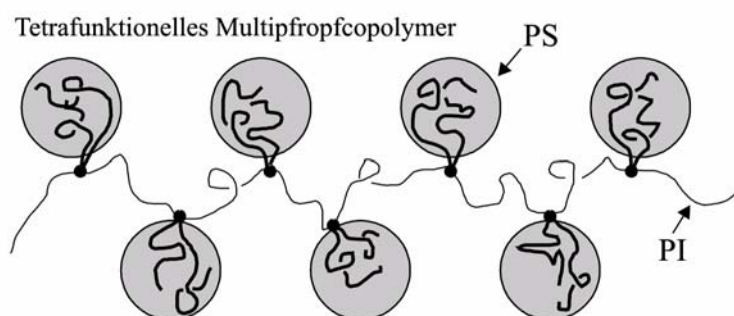


Abbildung 67 Kettenkonformation eines tetrafunktionellen Multipfropfcopolymers im mikrophasenseparierten Zustand [212]

In Abb. 68 ist der Einfluss der Zahl der Verknüpfungspunkte auf die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung für tetrafunktionelle Multipfropfcopolymere mit etwa 20 Vol.-% PS dargestellt. Tetrafunktionelle Multipfropfcopolymere mit weniger als 5 Verknüpfungspunkten pro Molekül weisen eher geringe Bruchdehnungen und Zugfestigkeiten auf. Mit zunehmender Zahl an Verknüpfungspunkten steigt jedoch die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung nahezu linear an. Das gleiche Verhalten kann für hexafunktionelle Multipfropfcopolymere beobachtet werden. Es kann demnach eine lineare Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften festgestellt werden. Eine hohe Anzahl an Verknüpfungspunkten führt dabei zu verbesserten

Materialeigenschaften, da sie mit einer zunehmenden physikalischen Vernetzung verbunden ist. Die Fernordnung der Morphologie nimmt mit ansteigender Zahl an Verknüpfungspunkten ab. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur von SBS-Triblockcopolymeren [129] hochgeordnete Morphologien nicht unbedingt erforderlich sind, um gute mechanische Eigenschaften zu erzielen. Das Vorhandensein kleinerer Korngrößen bei geringerer Fernordnung der Morphologie, d. h. bei einer hohen Anzahl an Verknüpfungspunkten kann ebenfalls eine Ursache für das verbesserte Eigenschaftsprofil sein, wie das bereits im Fall von schwach phasenseparierten Blockcopolymeren gefunden wurde [213,214].

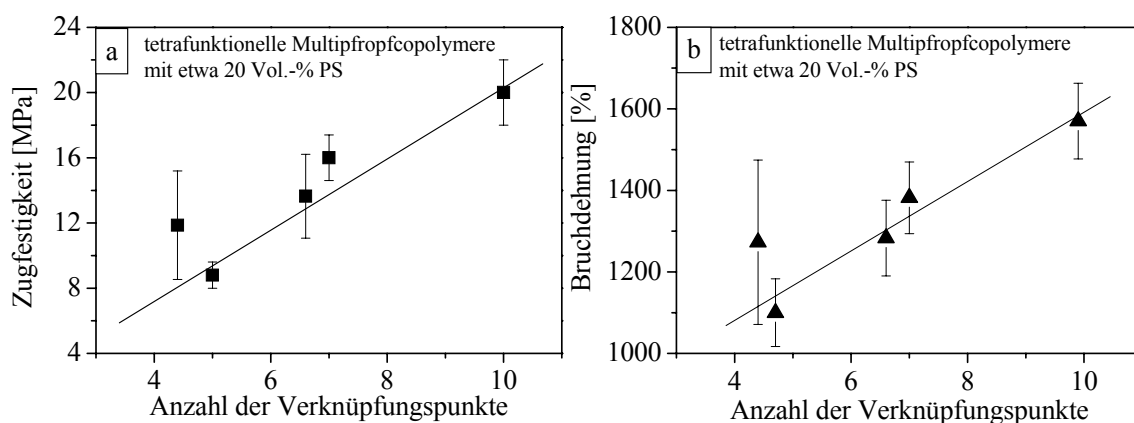


Abbildung 68 Einfluss der Zahl der Verknüpfungspunkte auf a) die Zugfestigkeit und b) die Bruchdehnung für tetrafunktionelle Multifropfcopolymere mit etwa 20 Vol.-% PS

Wird der PS-Anteil in tetrafunktionellen Multifropfcopolymeren mit etwa 4 Verknüpfungspunkten pro Molekül von 14 Vol.-% auf 41 Vol.-% erhöht, ändert sich die Morphologie von PS-Kugeln zu PS-Zylindern und schließlich zu Lamellen (Tab. 5). Das resultiert in einer Änderung von elastomeren zu thermoplastischem Verhalten, was sich in den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen in Abb. 69a widerspiegelt. Die glasartigen PS-Lamellen werden während der Zugbeanspruchung verformt, was in der deutlichen Streckgrenze zum Ausdruck kommt. Mit steigendem PS-Gehalt kommt es zu einer deutlichen Zunahme der Streckspannung und einer Abnahme der Bruchdehnung, jedoch keiner begleitenden Zunahme der Zugfestigkeit. Das gleiche Verhalten wird für hexafunktionelle Multifropfcopolymere mit etwa 4 Verknüpfungspunkten pro Molekül beobachtet. Dagegen zeigen trifunktionelle Multifropfcopolymere mit etwa 4 Verknüpfungspunkten pro Molekül mit ansteigendem PS-Gehalt eine deutliche Zunahme der Zugfestigkeit, was typisch für TPEs ist (Abb. 69b).

Der Übergang von elastomeren zu thermoplastischem Verhalten wird durch die Änderung der Morphologie von Kugeln zu Zylindern und zu Lamellen verursacht und spiegelt das typische Verhalten in linearen SBS- oder SIS-Triblockcopolymeren wider. Die Abnahme der Zugfestigkeit mit ansteigendem PS-Gehalt in tetra- und hexafunktionellen Materialien kann auf dem dominierenden Einfluss der physikalischen Vernetzung der PS-Arme in diesen Materialien beruhen, was durch Simulationen der Kettendynamik bestätigt [215] und im folgenden Abschnitt diskutiert wird. Während in trifunktionellen Multipfropfcopolymeren die Wechselwirkung zwischen den PS-Armen gering ist und die mechanischen Eigenschaften durch die Morphologie bestimmt werden, wird in tetra- und hexafunktionellen Multipfropfcopolymeren durch die physikalische Vernetzung der PS-Arme die Zugfestigkeit gegenüber trifunktionellen Materialien deutlich erhöht. Offenbar ist in einer sphärischen Morphologie diese physikalische Vernetzung effektiver als bei der Ausbildung zylindrischer und lamellarer Morphologien, wodurch der Abfall der Zugfestigkeit erklärt werden kann.

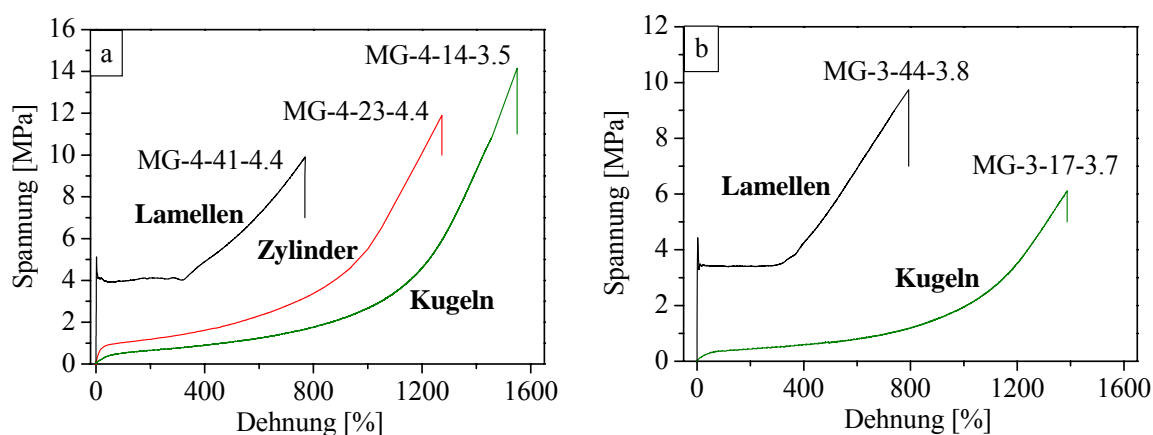


Abbildung 69 Spannungs-Dehnungs-Verhalten in Abhängigkeit des PS-Anteils für: a) tetrafunktionelle und b) trifunktionelle Multipfropfcopolymere mit etwa 4 Verknüpfungspunkten

In Abb. 70 wird der Einfluss der Funktionalität auf die mechanischen Eigenschaften für Multipfropfcopolymere mit etwa 20 Vol.-% dargestellt. Im Gegensatz zu kommerziellen TPEs, welche üblicherweise bei gleichen PS-Volumenanteilen gleiche Morphologien aufweisen, wird bei Multipfropfcopolymeren die Morphologie durch die Änderung des PS-Arm/PI-Arm-Verhältnisses zu tri-, tetra bzw. hexafunktionellen Verknüpfungspunkten bei konstantem PS-Gehalt verändert. Während die Bruchdehnung kaum durch die Funktionalität beeinflusst wird, ist die Zugfestigkeit von tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren mit

zylindrischer Morphologie etwa doppelt so hoch wie die von tetrafunktionellen Materialien gleicher Zusammensetzung, welche eine sphärische Morphologie ausbilden (Abb. 70a). Simulationen der Kettendynamik solcher Materialien durch Sumpter et al. [215] ergaben, dass in tetrafunktionellen Multifropfcopolymeren eine erhöhte Dichte an molekularen Wechselwirkungen zwischen den PS-Nanodomänen im Vergleich zu trifunktionellen Multifropfcopolymeren auftritt, was zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt. Hexafunktionelle Materialien mit lamellarer Morphologie (MG-6-21-3.6) zeigen sogar noch höhere Zugfestigkeiten, wodurch neue Möglichkeiten für die Entwicklung thermoplastischer Elastomere mit hohen Bruchdehnungen eröffnet werden. Das Erreichen solch hoher Zugfestigkeiten kombiniert mit hohen Bruchdehnungen ist ein überraschendes Ergebnis für Materialien mit lamellarer Morphologie. Üblicherweise weisen hochelastische TPEs zylindrische oder sphärische Morphologien mit einer Elastomermatrix auf. Es sollte beachtet werden, dass sich in linearen SIS-Triblockcopolymeren, welche kommerziell als TPEs eingesetzt werden, die lamellare Morphologie bei PS-Anteilen von 35 – 65 Vol.-% ausbilden. In hexafunktionellen Multifropfcopolymeren wird dagegen durch die besondere molekulare Architektur die lamellare Struktur bereits bei einem PS-Gehalt von etwa 20 Vol.-% ausgebildet, was in der Ausbildung einer signifikanten Streckgrenze im Spannungs-Dehnungs-Diagramm resultiert (Abb. 70a). Das elastomere Eigenschaftsprofil von hexafunktionellen Multifropfcopolymeren mit lamellarer Morphologie kann durch die viel kleinere Dicke der PS-Layer gegenüber der gummiartigen PI-Layer verursacht werden, wobei die PS-Layer als verstärkende Domänen wirken.

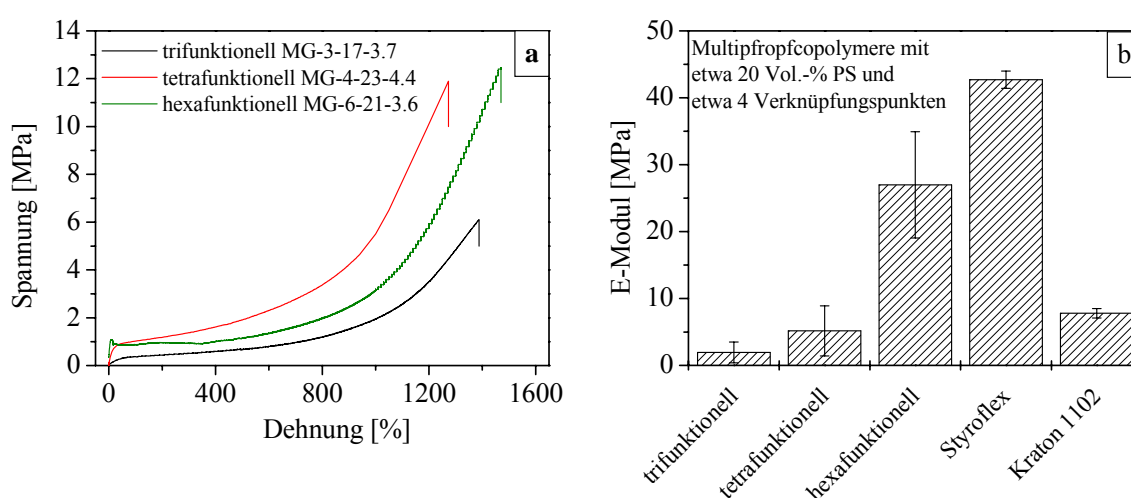


Abbildung 70 Einfluss der Funktionalität auf die mechanischen Eigenschaften von Multifropfcopolymeren mit etwa 20 Vol.-% PS und etwa 4 Verknüpfungspunkten: a) Spannungs-Dehnungs-Verhalten, b) E-Modul im Vergleich zu kommerziellen TPEs

In Abb. 70 wird die Möglichkeit aufgezeigt, die mechanischen Eigenschaften durch die Variation der molekularen Architektur in einem weiten Spektrum zu gestalten. Neben hohen Zugfestigkeiten und Elastizität ist für die erfolgreiche Anwendung von TPEs prinzipiell ein niedriger E-Modul erforderlich. Der E-Modul hexafunktioneller Multipfropfcopolymere ist deutlich höher als bei tri- und tetrafunktionellen Materialien und übersteigt auch deutlich die E-Moduli des kommerziellen TPE Kraton (Abb 70b). Das zeigt, dass Multipfropfcopolymere mit hexafunktionellen Verknüpfungspunkten eine deutlich verbesserte mechanische Verstärkung im Vergleich zu tri- und tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren aufweisen. Ein weiterer Grund für den hohen E-Modul ist die lamellare Morphologie bei hexafunktionellen Materialien mit etwa 20 Vol.-% PS. Wie bereits deutlich wurde, ist die Morphologie der Multipfropfcopolymere bei konstantem PS-Gehalt von der Funktionalität abhängig. Die Änderung der Morphologie beruht auf der Änderung der molekularen Asymmetrie der Wiederholeinheiten des Blockcopolymeren (Asymmetrieparameter ε), was aus der Änderung des PS-Arm/PI-Arm-Verhältnisses an jedem Verknüpfungspunkt resultiert [63]. Die durch die molekulare Architektur gesteuerten Morphologieänderungen führen zu einer deutlichen Änderung der mechanischen Eigenschaften bei gleicher Gesamtzusammensetzung und gleichem Molekulargewicht. Um den Einfluss der molekularen Architektur auf die mechanischen Eigenschaften von dem Einfluss auf die Morphologie zu trennen, werden zwei Multipfropfcopolymere mit unterschiedlicher Architektur, aber gleicher Morphologie miteinander verglichen. Abb. 71a zeigt das Spannungs-Dehnungs-Verhalten für MG-3-17-3.7 und MG-4-14-3.5. Beide Materialien haben etwa die gleiche Anzahl an Verknüpfungspunkten und beide haben eine sphärische Morphologie. Die Ergebnisse zeigen das deutlich bessere Eigenschaftsprofil des tetrafunktionellen Multipfropfcopolymers gegenüber dem trifunktionellen Material. Sowohl die Zugfestigkeit, als auch die Bruchdehnung sind beim tetrafunktionellen Multipfropfcopolymer wesentlich höher, obwohl das tetrafunktionelle Multipfropfcopolymer einen etwas geringeren PS-Gehalt und eine etwas geringere Anzahl an Verknüpfungspunkten pro Molekül aufweist. Die erhöhte Wechselwirkung der PS-Arme bei tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren, wo mehrere PS-Arme pro Molekül zu jeweils einer PS-Domäne verknüpft sind, verursacht eine physikalische Vielfachvernetzung (engl.: physical multi-crosslinking), welche effektiver ist als die physikalische Vernetzung mit nur einer Kette in trifunktionellen Multipfropfcopolymeren und SIS-Triblockcopolymeren. Die Simulationen zur Kettendynamik von tri- und tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren durch Sumpter et al. [215] bestätigen diese Ergebnisse.

Wie in Abb. 71b gezeigt, werden die mechanischen Eigenschaften von Multifropfcopolymeren mit etwa 40 Vol.-% PS viel weniger durch die Funktionalität beeinflusst, als bei Materialien mit geringeren PS-Anteilen. Bei dieser Zusammensetzung werden für alle drei Funktionalitäten lamellare Morphologien ausgebildet. Verglichen mit Multifropfcopolymeren mit geringeren PS-Anteilen, zeigen diese Proben eine Abnahme der Bruchdehnung. Dagegen sind die E-Modul-Werte über zehnmal höher als bei Multifropfcopolymeren mit 20 Vol.-% PS, wobei tetrafunktionelle Materialien die höchsten Werte aufweisen (Tab. 6).

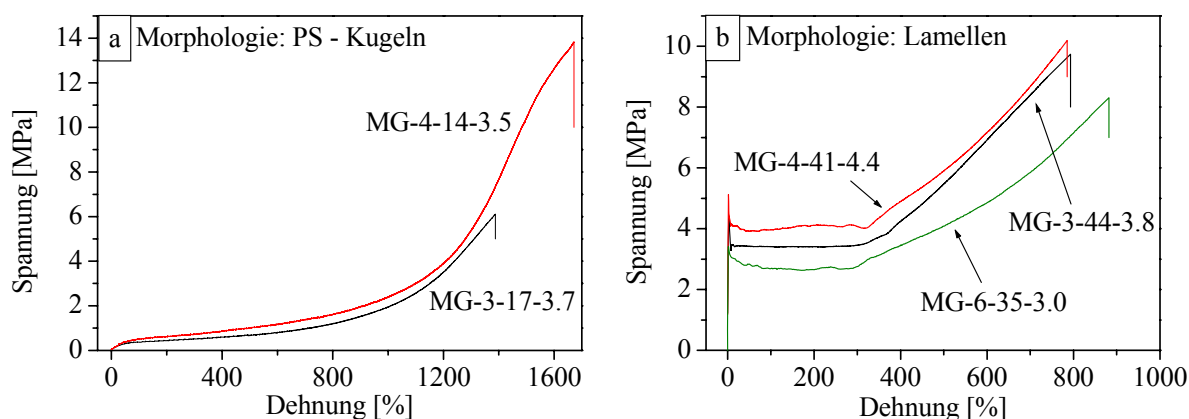


Abbildung 71 Spannungs-Dehnungsverhalten von Multifropfcopolymeren unterschiedlicher Funktionalität, aber gleicher Morphologie: a) Vergleich eines tri- und eines tetrafunktionellen Multifropfcopolymers mit sphärischer Morphologie, b) Multifropfcopolymere mit PS-Anteilen von etwa 40 Vol.-% und lamellarer Morphologie

Der Vergleich der Zugfestigkeiten von tri-, tetra- und hexafunktionellen Multifropfcopolymeren (Abb. 70a und 71b) macht deutlich, dass mit ansteigendem PS-Gehalt bei trifunktionellen Materialien die Zugfestigkeit zu-, bei tetra- und hexafunktionellen Materialien jedoch abnimmt. Bei PS-Gehalten im Bereich von 35-45 Vol.-% werden die mechanischen Eigenschaften der Multifropfcopolymere offensichtlich nicht mehr durch die molekulare Architektur beeinflusst. Die Materialien weisen hier eine lamellare Morphologie auf und zeigen thermoplastisches Verhalten. D. h., die mechanischen Eigenschaften werden hier vorrangig durch die lamellare Struktur bestimmt und der Einfluss der Funktionalität ist aufgrund des hohen Anteils an PS-Armen in allen drei Architekturen nicht mehr maßgebend. In Abb. 72 wird der kombinierte Einfluss der Morphologie und der Anzahl der Verknüpfungspunkte auf die Zugfestigkeit von Multifropfcopolymeren mit einem konstanten PS-Anteil von etwa 20 Vol.-% dargestellt. Trifunktionelle

Multipropfcopolymere mit sphärischer Struktur weisen niedrige Zugfestigkeitswerte auf, die auch mit zunehmender Anzahl an Verknüpfungspunkten nicht signifikant erhöht werden. Der Anstieg der Zugfestigkeit mit zunehmender Anzahl an Verknüpfungspunkten ist für tetra- und hexafunktionelle Materialien ähnlich, wobei die Zugfestigkeitswerte für hexafunktionelle Proben im gemessenen Bereich (geringe Anzahl an Verknüpfungspunkten) aufgrund mechanisch wirksameren lamellaren Struktur höher liegen. Der Anstieg der Zugfestigkeit mit zunehmender Anzahl an Verknüpfungspunkten erfolgt für tetra- und hexafunktionelle Multipropfcopolymere wesentlich stärker als für trifunktionelle Materialien, wodurch der große Einfluss der Funktionalität auf die Kettendynamik der PS-Arme und damit auf die mechanischen Eigenschaften bestätigt wird.

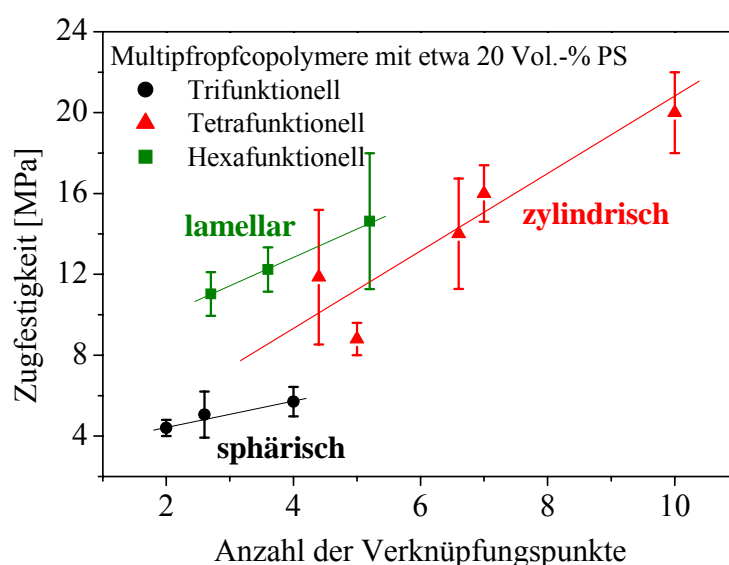


Abbildung 72 Zugfestigkeit von Multipropfcopolymeren mit etwa 20 Vol.-% PS in Abhängigkeit der Anzahl der Verknüpfungspunkte und der Funktionalität

6.3.2. Hystereseverhalten

Die Ergebnisse von einfachen Hysteresemessungen bei Deformationen von 300-900 % (Abb. 73) demonstrieren die hohe Elastizität dieser Multipropfcopolymere im Vergleich zum kommerziellen Styroflex. Für Multipropfcopolymere nimmt die Restdehnung nur geringfügig mit ansteigender Deformation zu. Styroflex, welches eine linearere Architektur aufweist, zeigt dagegen einen viel stärkeren Anstieg der Restdehnung mit zunehmender Deformation. Styroflex weist bei einer Deformation von 500 % bereits eine Restdehnung von 90 % auf, während sich z. B. bei hexafunktionellen Multipropfcopolymeren mit 20 Vol.-% PS und 5.2 Verknüpfungspunkten pro Molekül (MG-6-21-5.2) bei dieser Deformation eine

Restdehnung von nur 25 % einstellt. Hexafunktionelle Multifropfcopolymere zeigen auch bei höheren Deformationen von 900 %, bei welchen kommerzielle TPEs üblicherweise bereits versagen, nur geringe Restdehnungen von 55%, d. h. dass diese Materialien trotz lamellarer Morphologie hohe Elastizitäten aufweisen.

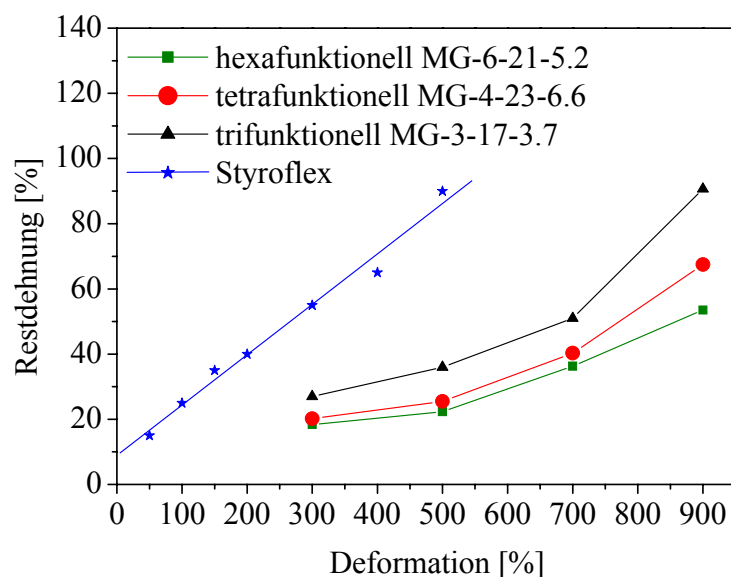


Abbildung 73 Restdehnung von Multifropfcopolymeren nach verschiedenen Deformationen im Hystereseversuch im Vergleich zu Styroflex

Untersuchungen eines tetrafunktionellen Multifropfcopolymers mit 14 Vol.-% PS und 5.5 Verknüpfungspunkten (MG-4-14-5.5) ergeben, dass selbst bei einer Deformation bis 1400 % die Restdehnung nur 40 % beträgt (Abb. 74a). Die Fläche der Hysterese ist relativ klein, was für eine hohe Elastizität dieses Materials spricht. Die Elastizität tetra- und hexafunktioneller Multifropfcopolymere beruht auf der besonderen molekularen Architektur dieser Materialien, d.h. auf der effektiven physikalischen Vernetzung. Dabei werden mit steigender Anzahl an Verknüpfungspunkten in tetra- und hexafunktionellen Multifropfcopolymeren geringere Restdehnungen, d.h. höhere Elastizitäten erreicht (Abb. 74b). Die Ergebnisse beziehen sich dabei auf Multifropfcopolymere mit nur jeweils zwei verschiedenen Anzahlen an Verknüpfungspunkten.

Zyklische Hystereseeperimente wurden für ein tetrafunktionelles MG-4-23-6.6 und ein hexafunktionelles MG-6-21-5.2 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 75 dargestellt und zeigen, dass trotz wiederholter Belastung des Materials bis zu 1200 % die Restdehnung sehr gering ist, was für außerordentlich hohe Elastizität dieser Materialien spricht.

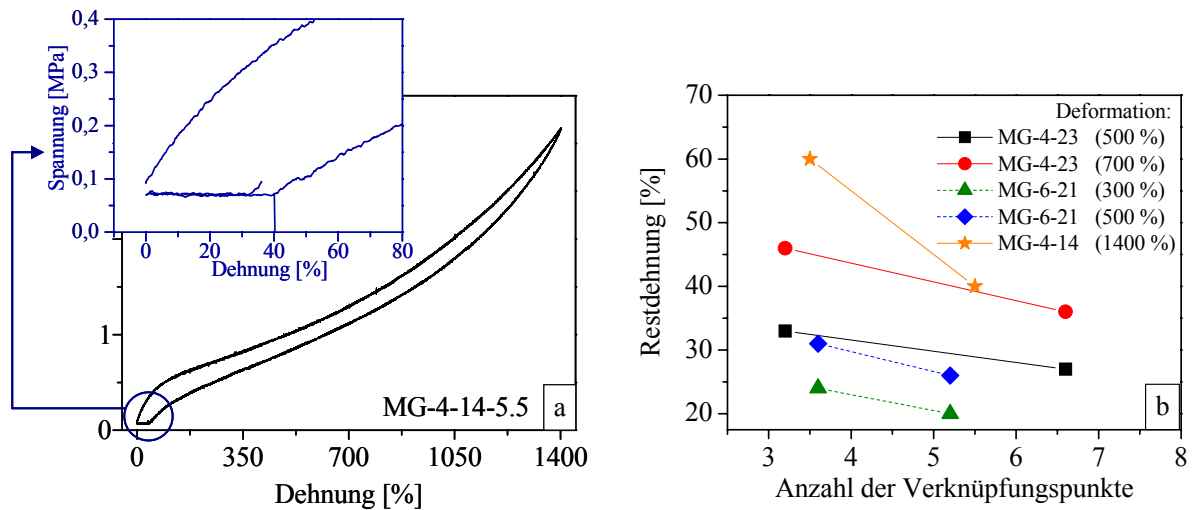


Abbildung 74 a) Hysteresekurve eines tetrafunktionellen Multipfropfcopolymers mit geringer Restdehnung, b) Restdehnung von Multipfropfcopolymeren nach verschiedenen Deformationen in Abhängigkeit der Zahl der Verknüpfungspunkte

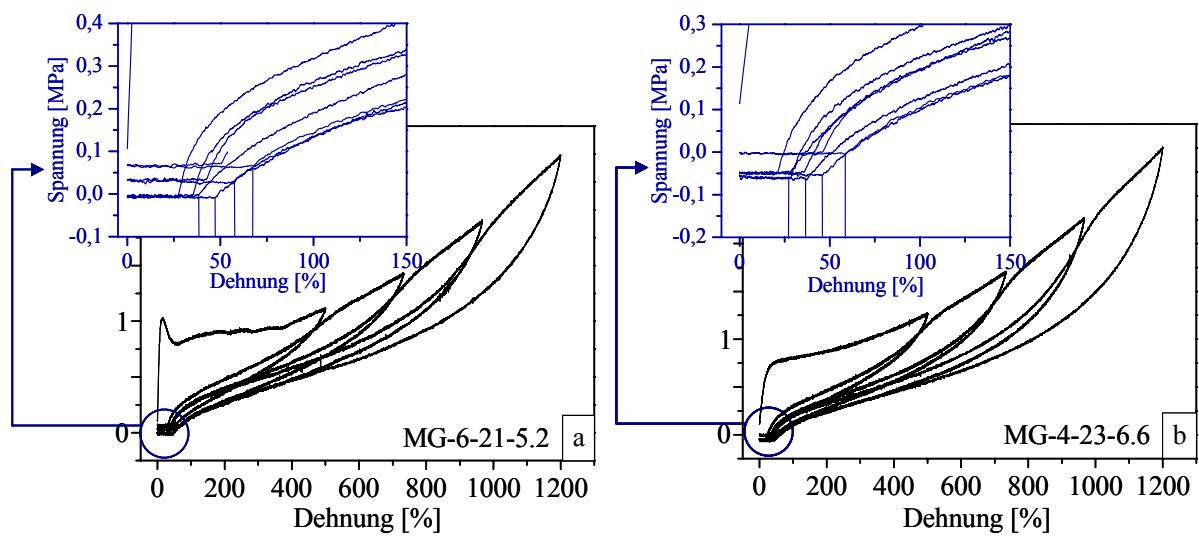


Abbildung 75 Hysteresekurven von Multipfropfcopolymeren mit sehr geringer Restdehnung nach zyklischer Beanspruchung: a) hexafunktionell, b) tetrafunktionell

6.3.3. Modellierung des Hystereseverhaltens von Multifropfcopolymeren

Das Hystereseverhalten eines hexafunktionellen Multifropfcopolymers wurde mit Hilfe des dynamischen Flockulations-Netzwerk-Modells [216-218] interpretiert. Es handelt sich ursprünglich um ein mikromechanisches Materialmodell zur Beschreibung der Spannungserweichung und füllstoffinduzierten Hysterese Ruß- bzw. Silica-verstärkter Elastomere, welches den Bruch und die Reaggregation von Füllstoffclustern berücksichtigt. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass es sich offenbar auch eignet, um indirekte Aussagen zur Struktur und den mechanischen Eigenschaften von PI-PS-Multifropfcopolymeren zu treffen. Die Anpassung beruht darauf, dass die chemisch an die PI-Kette geknüpften PS-Domänen als füllstoffähnliche Phase betrachtet werden kann.

Das dynamische Flockulationsmodell beruht auf der Annahme, dass der Zusammenbruch der Füllstoffcluster während des ersten Deformationszyklus einer noch unbeanspruchten Probe vollkommen reversibel ist, obgleich der ursprüngliche Zustand der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen nicht wiedererlangt wird. Der Anteil an steifen Füllstoffclustern nimmt demnach mit zunehmender Vordehnung ab und führt zu der ausgeprägten Spannungserweichung nach dem ersten Deformationszyklus (Mullinseffekt). Der Anteil an bereits geschädigten, zerbrechlichen Füllstoffclustern nimmt dagegen mit ansteigender Vordehnung zu und beeinflusst die füllstoffinduzierte Hysterese.

Ausgangspunkt des Flockulationsmodells ist die freie Energiedichte [219]:

$$W(\varepsilon_\mu) = (1 - \phi_{eff}) W_R(\varepsilon_\mu) + \phi_{eff} W_A(\varepsilon_\mu) \quad (40)$$

Der erste Anteil in Gleichung (40) beschreibt die freie Energiedichte der gedehnten elastischen Polymermatrix unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Verstärkung durch den Anteil an steifen Füllstoffclustern. Der gesamte effektive Füllstoffvolumenbruch ist ϕ_{eff} und berücksichtigt die innere irreguläre Struktur der Füllstoffcluster. Die äußere Dehnung der Probe in Hauptachsenrichtung $\mu = 1, 2, 3$ ist ε_μ . Der zweite Summand in Gleichung (40) beschreibt die gespeicherte Energie der verformten Füllstoffcluster.

Auf der Grundlage eines nicht-affinen Röhrenmodells der Gummielastizität [220] und unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Verstärkung der Gummimatrix durch den Anteil steifer Füllstoffcluster im ungeschädigten Zustand kann die freie Energiedichte eines erweiterten nicht-Gauß'schen Röhrenmodells mit nicht-affiner Deformation definiert werden:

$$W_R = \frac{G_c}{2} \left\{ \frac{\left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^2 - 3 \right) \left(1 - \frac{T_e}{n_e} \right)}{1 - \frac{T_e}{n_e} \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^2 - 3 \right)} + \ln \left[1 - \frac{T_e}{n_e} \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^2 - 3 \right) \right] \right\} + 2G_e \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^{-1} - 3 \right) \quad (41)$$

Der Begriff „nicht-Gauß'sche“ Netzketten bedeutet, dass die bei großen Verformungen eintretende endliche Kettendehnbarkeit berücksichtigt wird, was in den Kettenmodellen mit Gauß'scher Endenabstandsverteilung nicht der Fall ist. Der Begriff „Röhrenmodell“ impliziert eine gemittelte Berücksichtigung der Konformationsbehinderungen von Netzketten durch die Verschlaufungen mit benachbarten Ketten. Auf Grund dieser topologischen Behinderungen kann eine Netzkette nur Konformationen innerhalb einer virtuellen Röhre mit einem Durchmesser d_0 im undeformierten Zustand, bzw. d_{μ} im deformierten Zustand einnehmen. Es wird im Folgenden erläutert, dass die Deformation dieser Röhre nicht affin einer äußeren Deformation der gesamten Probe folgt [221,222].

In Gleichung (41) sind G_c und G_e die elastischen Moduli, wobei G_c proportional zur Dichte der chemischen Verknüpfungen des Netzwerkes ist und G_e sich proportional zur Dichte der physikalischen Verschlaufungen verhält. n_e ist die Zahl der statistischen Kettensegmente zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verknüpfungen und T_e ($0 < T_e < 1$) wird als Langley-Einfangfaktor bezeichnet, welcher den Anteil der elastisch aktiven Verknüpfungen charakterisiert. D. h., T_e gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass eine vor der chemischen Vernetzung vorliegende temporäre Verschlaufung durch die Vernetzung topologisch eingefangen wird und damit zu einer permanenten, unlösbaren Verschlaufung wird. Das Verhältnis $n = n_e / T_e$ kann dann als Zahl der statistischen Kettensegmente zwischen zwei topologisch eingefangenen (d.h. nicht mehr lösbaren) Verschlaufungen angesehen werden. Für den Grenzfall $n_e / T_e = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3$ entsteht in der freien Energie W_R in Gleichung (41) eine Singularität, die physikalisch die bei sehr großen Verformungen auftretende Divergenz der physikalischen Kraft impliziert, wenn die Polymernetzketten vollständig verstreckt werden. Der Grenzfall $n_e \rightarrow \infty$ führt zu dem sog. Gauß'schen Röhrenmodell der Gummielastizität [220].

Das innere (lokale) Dehnverhältnis $\lambda_{\mu} = 1 + X \varepsilon_{\mu}$ ist mit der äußeren Dehnung ε_{μ} und dem sogenannten Dehnungsverstärkungsfaktor X verknüpft. Für ungefüllte Systeme gilt $X=1$. Die Anwesenheit einer feststoffartigen Füllstoffphase impliziert eine Dehnungsüberhöhung der weicheren elastischen Matrix, so dass lokale Dehnungen größer als die äußeren makroskopischen Dehnungen sind. Die lokalen Dehnungen determinieren auch das Verhältnis der Röhrenradien im deformierten (d_{μ}) und im undeformierten Zustand (d_0). Wenn sich das

Netzwerk aufgrund äußerer Belastung ausdehnt, deformieren sich die Röhren dazu nicht-affin mit einem von Eins verschiedenen Deformationsexponenten $\nu=0,5$ [220], d.h.

$$d_{\mu} = d_0 \lambda_{\mu}^{\nu} \quad (42)$$

Der Dehnungsverstärkungsfaktor X hängt von äußeren Verformung und von Details des Füllstoffgefüges wie z. B. der mittleren Clustergröße und füllstofftypischen (fraktalen) Strukturparametern ab [216]. Diese sind für das hier untersuchte Multipfropfcopolymersystem nicht bekannt, so dass bei den Auswertungen auf bekannte fraktale Parameter (z.B. Massenfraktaldimension) von Ruß-Füllstoffen zurückgegriffen wird. Diese Inkonsistenz in der Auswertung und letztlich qualitativen Bewertung der Leistungsfähigkeit des Flockulationsmodells für Multipfropfcopolymersysteme stellte sich als marginal heraus. Gleiches gilt für den zweiten Summand in Gleichung (40), der die gespeicherte Energie der verformten Füllstoffcluster beschreibt und zusätzlich noch von der Größenverteilung der Füllstoffcluster und von Zugfestigkeiten der ungeschädigten und geschädigten Cluster abhängt. Die Formelausdrücke für X und W_A sind sehr komplex und im Detail in [216] beschrieben, so dass hier auf eine weitere Beschreibung verzichtet wird. Zusammen mit Gleichungen (40-42) sind diese Ausdrücke in einer Auswertungssoftware für Hysteresemessungen in der Arbeitsgruppe von Dr. Klüppel am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie, Hannover (DIK) implementiert.

Abb. 76 zeigt den Fit des dynamischen Flockulationsmodells angewendet auf das hexafunktionelle Multipfropfcopolymer MG-6-21-5.2 mit mikrophasenseparierter Lamellenstruktur ohne Fernordnung. Der PS-Anteil beträgt etwa 21 Vol.-% und die durchschnittliche Anzahl an chemischen Verknüpfungspunkten pro Molekül ist 5.2. Aufgrund der Simulationsergebnisse zur Kettendynamik von tri- und tetrafunktionellen Multipfropfcopolymeren durch Sumpter et al. [215] kann davon ausgegangen werden, dass sich in hexafunktionellen Multipfropfcopolymeren die PS-Arme eines Verknüpfungspunktes in einer pseudo-sphärischen Domäne als Cluster zusammenlagern und dass die PS-Domänen eines Moleküls von denen eines anderen Moleküls angezogen werden. Das resultiert in einer Morphologie, in der Multi-PS-Domänen in einer PI-Matrix eingebettet sind. Bei einer erhöhten Anzahl von Verknüpfungspunkten ist die elastische PI-Kette effektiver an die höhere Zahl verstärkender PS-Domänen angebunden, welche dann eine strukturelle und mechanische Steifheit auf ihre Nachbardomänen übertragen. Damit wird deutlich, dass die Struktur von tetra- und hexafunktionellen Multipfropfcopolymeren prinzipiell mit der eines gefüllten Elastomers vergleichbar ist und daraus ähnliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden können.

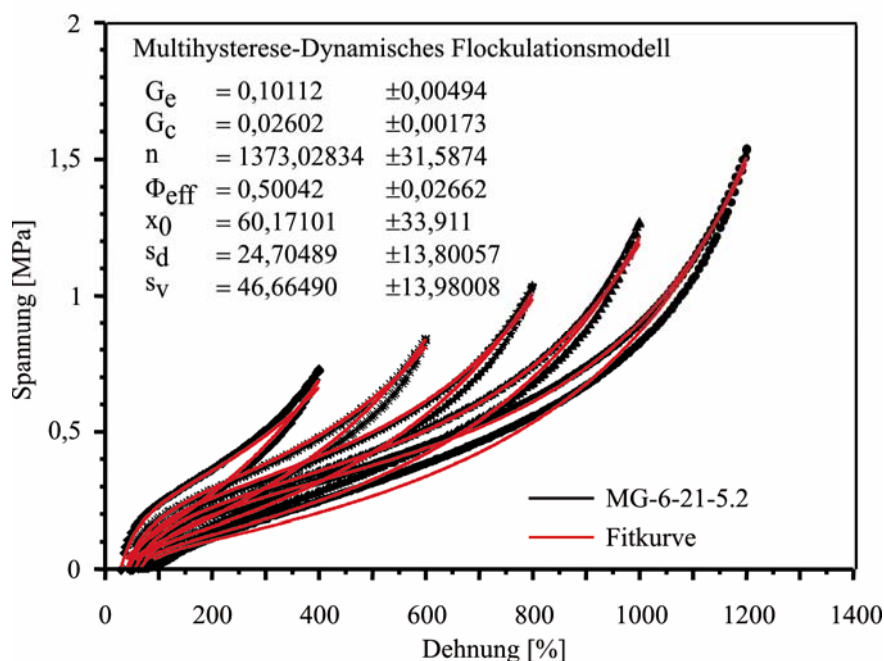


Abbildung 76 Anwendung des Flockulationsmodells auf den Hystereseverlauf des hexafunktionellen Multifropfcopolymers MG-6-21-5.2. Die experimentellen Kurven geben jeweils den 4. Zyklus jeder Deformationsstufe wieder.

Die in Abb. 76 dargestellten Hysteresekurven beziehen sich jeweils auf den vierten Zyklus jeder Deformationsstufe. Abb. 76 enthält außerdem die Werte für die einzelnen Fitparameter des Flockulationsmodells. Vergleichswerte anderer verstärkter Elastomere sind in der Literatur zu finden [219,223,224]. G_c ist deutlich kleiner als G_e , d. h. der Beitrag der physikalischen Verschlaufungen ist fast um eine Größenordnung höher und der niedrige G_c -Wert deutet auf eine geringe chemische Vernetzung zwischen den PS-Domänen und der PI-Kette hin. n beschreibt das Verhältnis von n_e zu T_e und ist gleich der Zahl der statistischen Kettensegmente zwischen zwei permanenten Verschlaufungen. Mit $n \sim 1373$ liegt dieser Wert ungewöhnlich hoch und deutet darauf hin, dass nur wenige Verschlaufungen topologisch eingefangen werden und damit der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden permanenten Verschlaufungen sehr groß ist. Diese Ergebnisse spiegeln die Kettenstruktur des Multifropfcopolymers sehr gut wider. Die chemische Verbindung von PS und PI erfolgt nur an den Verknüpfungspunkten. Jegliche weitere Verknüpfungen sind physikalischer Natur und erfolgen hauptsächlich innerhalb der PS-Domänen. Die PI-Kette ist nur zu einem geringen Anteil kinetisch eingeschränkt, was die Fähigkeit zu hohen Dehnungen dieser Multifropfcopolymere gut erklärt.

Der effektive Volumenbruch ϕ_{eff} beträgt 0,5, was auf eine sehr homogene Verteilung des PS-Anteils von 21 Vol.-% in der PI-Matrix hinweist. Tatsächlich bildet sich eine alternierende PI-PS-Lamellenstruktur aus und die mechanische Wirksamkeit der PS-Phase ist sehr gut, was zu dem hohen ϕ_{eff} -Wert führt. Der Parameter x_0 , welcher in dem Flockulationsmodell das Verhältnis von mittlerer Clustergröße zur Größe der einzelnen Partikel, die das Cluster bilden, wiedergibt, beträgt etwa 60, d. h. die PS-Cluster sind sehr groß. Das bedeutet, dass die PS-Arme ein großes Volumen einnehmen. Das korreliert gut mit der Simulation der Kettendynamik, welche eine hohe Dichte an molekularen Wechselwirkungen zwischen den PS-Domänen voraussagt. s_v und s_d charakterisieren im Flockulationsmodell die Zugfestigkeiten der ungeschädigten und der geschädigten Füllstoff-Füllstoff-Bindung und beschreiben damit in diesem Fall die Festigkeit der Bindungen innerhalb der PS-Domänen, welche im undeformierten Zustand höher ist, als nach der Deformation, d. h. es tritt eine Spannungserweichung nach dem ersten Deformationszyklus ein, wie es im Flockulationsmodell für die Füllstoffcluster beschrieben wird.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Flockulationsmodell durchaus zur Interpretation der strukturellen Vorgänge in Multipfropfcopolymeren während des Hystereseversuchs beiträgt. Es ist sinnvoll, die Untersuchungen auf tetrafunktionelle Multipfropfcopolymere auszudehnen und außerdem den Einfluss der Anzahl an Verknüpfungspunkten auf die Fitparameter zu charakterisieren. Wenn eine Übertragbarkeit des Modells auf Multipfropfcopolymere gegeben ist, wird sich das in einer entsprechenden Änderung der Fitparameter widerspiegeln. So ist z.B. eine Erhöhung von G_c und von n mit ansteigender Zahl an Verknüpfungspunkten zu erwarten. Für tetrafunktionelle Multipfropfcopolymere sollte die Clustergröße und der elastische Modul G_e aufgrund der geringeren Anzahl Pfropfäste pro Verknüpfungspunkt geringer als für hexafunktionelle Materialien sein.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es gewesen, die Zusammenhänge zwischen der molekularen Architektur, Morphologie und den mechanischen bzw. bruchmechanischen Eigenschaften in S-SB-S-Triblockcopolymeren und deren Blends und in PI-PS-Multipfropfcopolymeren herauszuarbeiten und damit einerseits einen Beitrag für das Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Block- und Pfropfcopolymeren zu leisten und andererseits Möglichkeiten zur Entwicklung neuer Materialien aufzuzeigen, welche besondere Eigenschaftskombinationen aufweisen und damit ein bedeutendes Interesse für industrielle Anwendungen hervorrufen. Folgende Parameter wurden dabei in den Untersuchungen variiert:

- 1) der PS-Außenblockanteil und das S/B-Verhältnis im SB-Mittelblock in S-SB-S-Triblockcopolymeren,
- 2) die TP/TPE-Zusammensetzung in S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends sowie
- 3) die Funktionalität und die Anzahl der Verknüpfungspunkte in PI-PS-Multipfropfcopolymeren.

Die Untersuchung einer Serie von linearen S-SB-S-Triblockcopolymeren mit konstantem Molekulargewicht und PS-Gesamtanteilen von 55-75 M.-% ergibt eine starke Abhängigkeit des Phasenverhaltens und der Morphologie von der Blockzusammensetzung. Sowohl die Änderung des PS-Außenblockanteils als auch des S/B-Verhältnisses im statistischen SB-Mittelblock beeinflussen die Wechselwirkung zwischen der PS-reichen und der PB-reichen Phase und damit die Morphologieausbildung. Damit werden signifikante Änderungen in den mechanischen Eigenschaften verursacht. Mit der sukzessiven Erhöhung des PS-Außenblockanteils von 32 auf 50 M.-% erfolgt eine Änderung von elastomerem (LN4) zu thermoplastischem Verhalten (LN4 168, LN4 170), welche mit einer um das sechsfache erhöhten Streckspannung und einem um das zehnfache erhöhten E-Modul einhergeht und zu einer deutlich verbesserten Bruchzähigkeit der Triblockcopolymeren führt. In LN4 sind die kurzen PS-Außenblöcke mit dem SB-Mittelblock teilweise mischbar, was in einer schwach phasenseparierten wurmartigen Morphologie resultiert und zu einem elastomeren Eigenschaftsprofil mit einer Bruchdehnung von 650 % führt. Lange PS-Außenblöcke sind mit dem S/B-Mittelblock unverträglich. Es kommt zur Ausbildung einer lamellaren Morphologie und das Material verhält sich thermoplastisch. Mit zunehmenden PS-Außenblockanteil nimmt der Anteil einer reinen PS-Phase zu, was anhand

der mittels DMA ermittelten Glasübergangstemperaturen ersichtlich ist. Trotz hoher PS-Gehalte von bis zu 75 M.-% verhalten sich diese Triblockcopolymere aufgrund ihres Phasenverhaltens sehr zäh und weisen hohe Bruchdehnungen von 380 % auf. Eine Erhöhung des S/B-Verhältnisses im Mittelblock von 1:1 auf 1:2 bei konstanten PS-Außenblockanteilen von 32 M.-% (LN4 172) führt zu einem erhöhten Wechselwirkungsparameter und zur Ausbildung einer lamellaren Morphologie, wobei aufgrund des hohen PB-Anteils der elastomere Charakter erhalten bleibt. Die höhere Unverträglichkeit der Phasen und die damit verbundene Ausbildung einer lamellaren Morphologie führt jedoch zu einem Anstieg der Streckspannung und des E-Moduls sowie zu einer signifikanten Verbesserung der Bruchzähigkeit in LN4 172. Untersuchungen der Rissausbreitungskinetik ergaben, dass der Bruchprozess in den untersuchten Triblockcopolymeren durch die Rissaufweitung dominiert wird und im Vergleich dazu der Rissfortschritt gering ist. Das weist auf die gute Zähigkeit dieser Materialien hin, d.h. die Deformation ist hauptsächlich durch die elastische und plastische Verformung des Ligaments gekennzeichnet. Weiterhin wurde eine starke Abhängigkeit des Rissausbreitungsverhaltens von der Blockzusammensetzung und der damit verbundenen Phasenmischbarkeit gefunden.

Blends aus einem asymmetrischen S-SB-S-Triblockcopolymer mit thermoplastischem Verhalten (LN3) und einem symmetrischen S-SB-S-Triblockcopolymer mit einem elastomeren Eigenschaftsprofil (LN4) wurden untersucht, um eine optimale Kombination der thermoplastischen und der elastomeren Eigenschaften der Blendkomponenten zu erreichen und ein tieferes Verständnis über die ablaufenden Deformations- und Rissausbreitungsprozesse in Abhängigkeit vom Phasenverhalten und der Morphologie zu erlangen. Beide Triblockcopolymere sind über die gesamte untersuchte Zusammensetzungsreihe miteinander mischbar und bilden in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Herstellungsbedingungen verschiedene Morphologien im Nanometerbereich aus, welche das mechanische und bruchmechanische Verhalten signifikant beeinflussen. Bis zu einem LN3-Anteil von 60 M.-% bleibt der elastomere Charakter in den Blends erhalten und ist verbunden mit einem signifikanten Anstieg der Zugfestigkeit. Diese Eigenschaftsverbesserung ist auf die zylindrische Morphologie in Blends mit 60 M.-% LN3 zurückzuführen. Mit weiterer Erhöhung des LN3 Anteils kommt es für Blends mit 70-100 M.-% LN3 zu einer Änderung der Morphologie in eine Lamellenstruktur und zu einem Übergang zu thermoplastischem Verhalten. Aus den bruchmechanischen Untersuchungen kann ein signifikanter Anstieg der Bruchzähigkeit (β_{wP}) mit der Änderung

der Morphologie von zylindrisch (Blends mit 40-60 M.-% LN3) zu lamellar (Blends mit 70-100 M.-% LN3) beobachtet werden. Der Widerstand gegenüber Rissinitiierung wird dagegen durch die Zusammensetzung kontrolliert, was zum einen durch den linearen Abfall der Rissöffnung bei $\Delta a = 0,5$ ($\delta_{0,5}$) mit steigendem LN3-Anteil und zum anderen durch die Ergebnisse der Dehnungsfeldanalyse bestätigt wird. Ein signifikanter Abfall der Rissausbreitungsstabilität $d\delta/da$ kann bei einer Erhöhung des LN3-Gehalts von 40 auf 60 M.-% beobachtet werden. Das beruht auf einer Änderung des Phasenverhaltens in diesem Zusammensetzungsbereich der Blends, wobei die gleiche Morphologie ausgebildet wird. Aus den Verläufen der $\tan\delta$ - und G' -Kurven aus der DMA kann geschlussfolgert werden, dass sich aufgrund des zunehmenden Verhältnisses von langen zu kurzen PS-Außenblöcken mit steigendem LN3-Anteil in Blends mit 60 M.-% PS offenbar eine reine PS-Phase ausbildet, während in Blends mit 40 M.-% die PS-reiche Phase geringe Anteile des SB-Mittelblocks enthält. Die höchste Rissöffnungsgeschwindigkeit bei stabiler Rissausbreitung weist das Blend mit 70 M.-% LN3 auf, welches nach den Ergebnissen der DMA den größten Anteil einer reinen PS-Phase besitzt. Die Rissausbreitungskinetik in den Blends wird also demnach von der Phasenmischbarkeit signifikant beeinflusst.

Folgende Schlussfolgerungen können aus den Untersuchungen der S-SB-S-Triblockcopolymeren und deren Blends gezogen werden:

- 1) Aufgrund der Anwesenheit eines SB-Mittelblocks als weiche Komponente verschieben sich die Phasengrenzen im Phasendiagramm. Dies führt zur Ausbildung von Morphologien, die nicht dem klassischen Phasendiagramm für ABA-Triblocke entsprechen.
- 2) Durch die Variation der Blockzusammensetzung sowie der Blendzusammensetzung können die Morphologie und die mechanischen bzw. bruchmechanischen Eigenschaften dieser S-SB-S-Triblockcopolymeren und Blends bei konstantem Molekulargewicht und überwiegend geringen Änderungen des PS-Gesamtanteils signifikant verändert werden. Somit können sowohl thermoplastische Materialien mit hoher Zähigkeit als auch TPEs mit hoher Zugfestigkeit und Steifigkeit bei Erhaltung des elastomeren Charakters hergestellt werden.
- 3) Die Herstellungsbedingungen (Lösung, Pressen, Spritzguss) haben einen signifikanten Einfluss auf die Morphologieausbildung und Orientierungseffekte und damit auf die Deformationsmechanismen, welche die mechanischen Kennwerte beeinflussen.

- 4) Die mechanischen Eigenschaften und die Bruchzähigkeit der S-SB-S-Triblockcopolymere und den S-SB-S-Triblockcopolymer-Blends werden primär durch die Morphologie bestimmt. Die Kinetik der Rissausbreitung ist dagegen signifikant von der Phasenmischbarkeit abhängig.
- 5) Die Kombination von EWF-Methode, Dehnungsfeldanalyse, Risswiderstandskurvenkonzept und REM hat die Komplexität des Bruchverhaltens der nanostrukturierten Triblockcopolymere aufgezeigt und eine sehr detaillierte Auswertung ermöglicht.

Um den Einfluss der molekularen Architektur auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen weiterführend zu studieren, wurden PI-PS-Multipfropfcopolymere mit tri-, tetra- und hexafunktionellen Verknüpfungspunkten hinsichtlich ihrer Morphologieausbildung und ihres Eigenschaftsprofils untersucht. Das morphologische Verhalten der Multipfropfcopolymere entspricht dabei den Voraussagen des „constituting block copolymer“-Konzeptes und kann mit dem Modell von Milner beschrieben werden. Zwei Parameter, welche die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften von Multipfropfcopolymeren mit PS-Anteilen von 14 Vol.-% bis 23 Vol.-% deutlich beeinflussen, konnten in den Untersuchungen gefunden werden. Zum einen bestimmt die Funktionalität der Verknüpfungspunkte (tri-, tetra-, hexafunktionell) die Morphologie und damit die mechanischen Eigenschaften der Multipfropfcopolymere. Mit zunehmender Funktionalität ändert sich die Morphologie nach den Regeln des Milner-Phasendiagramms. Das resultiert in einem hohen Zugfestigkeitsniveau für tetrafunktionelle (Zylinderstruktur) und hexafunktionelle Multipfropfcopolymere (Lamellenstruktur), welches doppelt so hoch ist als für trifunktionelle Multipfropfcopolymere mit sphärischer Morphologie. Simulationen der Kettendynamik lassen auf eine spezielle mechanische Wirksamkeit tetra- und hexafunktioneller Architekturen im Gegensatz zur trifunktionellen Architektur schließen, welche durch eine physikalische Vielfachvernetzung der PS-Arme verursacht wird. Zum anderen bestimmt die Anzahl an Verknüpfungspunkten pro Molekül die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften. Mit ansteigender Zahl an Verknüpfungspunkten nimmt die Korngröße der mikrophasenseparierten Morphologie ab, was mit einem Anstieg der Bruchdehnung und der Zugfestigkeit verbunden ist. Dabei konnte eine nahezu lineare Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Anzahl der Verknüpfungspunkte gefunden werden. Tetrafunktionelle Multipfropfcopolymere zeigen erstaunlich hohe Bruchdehnungen von 1550 %, welche die von kommerziellen TPEs weit übersteigen. Hystereseeexperimente verdeutlichen die hohe Elastizität von tetrafunktionellen und hexafunktionellen Multipfropfcopolymeren, welche trotz einer Deformation von 1200 bis

1400 % nur sehr geringe Restdehnungen aufweisen. Das Hystereseverhalten der Multipfropfcopolymere kann mit Hilfe des Flockulationsmodells interpretiert werden, wobei die PS-Phase als füllstoffähnliche Phase betrachtet wird. Unter Hinzuziehung der Simulationsergebnisse zur Kettendynamik dieser Materialien können damit die Deformationsmechanismen in Multipfropfcopolymeren nachvollzogen werden. Bei hohen PS-Anteilen von 35 Vol.-% bis 45 Vol.-% verlieren Multipfropfcopolymere ihr elastomeres Eigenschaftsprofil und die mechanischen Eigenschaften sind unabhängig von der Anzahl der Verknüpfungspunkte.

Die Untersuchungen der S-SB-S-Triblockcopolymersysteme und der PI-PS-Multipfropfcopolymere konnten den signifikanten Einfluss der molekularen Architektur, der Blockzusammensetzung und des PS-Gehaltes auf das Phasenverhalten, die Morphologie und die Eigenschaften klar herausstellen. Durch die Variation dieser Parameter kann das Eigenschaftsspektrum von thermoplastisch zu elastomer eingestellt und somit sowohl thermoplastische Materialien oder TPEs mit hoher Steifigkeit und Zähigkeit als auch TPEs mit superelastischem Charakter erzeugt werden. Daraus eröffnet sich ein breiter Anwendungsbereich dieser Materialien, welche aufgrund ihrer Transparenz und physiologischen Verträglichkeit auch interessante optische und gesundheitliche Vorteile mitbringen.

Es konnte gezeigt werden, dass durch die systematische Variation der Architektur die gezielte Einstellung gewünschter Eigenschaftsprofile möglich ist. Aufgrund der Verbindung von spezieller Architektur und der Nanostruktur wurden neue Eigenschaftskombinationen gefunden, die bei klassischen Blends und Diblockcopolymeren trotz gezielter Variation der Parameter nicht erreicht werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Werkstoffe mit neuen Eigenschaftskombinationen zu etablieren und vor allem die Zusammenhänge besser zu verstehen. Die Arbeit leistet somit einen Beitrag zur Entwicklung anwendungsorientierter Materialkonzepte, welche ingenieurwissenschaftlich interessant sind. Es konnte eine Verbindung zwischen der Grundlagenforschung und der anwendungsorientierten Forschung hergestellt werden.

Um die erfolgreiche Anwendbarkeit dieser neuen Materialkonzepte zu gewährleisten sind jedoch eine Reihe weiterer Untersuchungen unerlässlich, die zur vollständigen Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beitragen. Durch Variation des Molekulargewichtes, der Blockzusammensetzung und der Volumenanteile der Komponenten wird der Wechselwirkungsparameter und damit das Phasenverhalten bestimmt. Eine nähere

Untersuchung dieser Zusammenhänge durch rheologische Messungen und Röntgenkleinwinkelstreuung zur Charakterisierung des Phasenverhaltens ist daher wichtig. Daraus ergeben sich außerdem Erkenntnisse für das Verhalten der Schmelze unter Scherung, die für die Verarbeitung dieser Materialien im Extruder entscheidend sind. Für die Aufklärung der stattfindenden Deformationsprozesse ist die Anwendung von in-situ-Messmethoden sinnvoll, wobei z. B. mittels Synchrotronstrahlung oder hochauflösender REM Strukturumwandlungen während der Deformation beobachtet werden können. Zur Optimierung der Eigenschaften müssen die molekularen Parameter in einer größeren Breite variiert werden, als dies im Rahmen dieser Arbeit möglich war.

8. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

ABS	Acrylnitril- <i>block</i> -Butadien- <i>block</i> -Styrol
BCC	kubisch raumzentrierte Kugelstruktur
BEB	Oxybutylen- <i>block</i> -Oxyethylen- <i>block</i> -Oxybutylen
BM	Bruchmechanik
BSB	Butadien- <i>block</i> -Styrol- <i>block</i> -Butadien
CCD	Charge Coupled Device
CTOD	crack tip opening displacement
DENT	double edge notched tension; Bruchmechanikprüfkörper
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
EDZ	Ebener Dehnungszustand
EPBM	Elastisch-plastische Bruchmechanik
ESZ	Ebener Spannungszustand
EWf	essential work of fracture
FBM	Fließbruchmechanik
FFT	fast Fourier transformation
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
HEX	hexagonale Zylinderstruktur
HIPS	hoch schlagzähes Polystyrol
HPL	hexagonal perforierte Lamellenstruktur
ISI	Isopren- <i>block</i> -Styrol- <i>block</i> -Isopren
LAM	Lamellenstruktur
LCST	untere kritische Lösungstemperatur
LEBM	Linear-elastische Bruchmechanik
MS	Methylmethacrylat- <i>block</i> -Styrol
NIA	narrow interphase approximation
ODT	order-disorder transition
OOT	order-order transition
PB	Polybutadien
PBMA	Polybutylmethacrylat
PE	Polyethylen
PEN	Polyethylennaphthalat
PEO	Polyethylenoxid
PHMA	Polyhexylmethacrylat

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

PI	Polyisopren
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVP	Polyvinylpyriden
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SBS	Styrol- <i>block</i> -Butadien- <i>block</i> -Styrol
SCFT	self consistent field theory
SE	Sekundärelektronen
SI	Styrol- <i>block</i> -Isopren
SIS	Styrol- <i>block</i> -Isopren- <i>block</i> -Styrol
S-SB-S	Styrol- <i>block</i> -Styrol- <i>co</i> -Butadien- <i>block</i> -Styrol
SSL	strong segregation limit
SZÜ	Spröd-Zäh-Übergang
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T _g	Glasübergangstemperatur
T _{ODT}	Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TTS	Time-Temperature-Superposition
UCST	obere kritische Lösungstemperatur
WSL	weak segregation limit

9. Literaturverzeichnis

- [1] M. Szwarc, *Nature*, 1956, 178, 1168.
- [2] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 2656.
- [3] F. W. Stavely, *Ind. Eng. Chem.*, 1956, 48, 778.
- [4] S. Schlick, M. Levy, *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, 883.
- [5] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, In: G. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk (Eds), *Thermoplastic Elastomers*, 3rd Ed., Hanser-Verlag, 2004, Chapter 15.
- [6] H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1994, 27, 6232.
- [7] D. J. Pochan, S. P. Gido, S. Pispas, J. W. Mays, A. J. Ryan, J. P. A. Fairclough, I. W. Hamley, N. J. Terrill, *Macromolecules*, 1996, 29, 5091.
- [8] S. P. Gido, C. Lee, D. J. Pochan, S. Pispas, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1996, 29, 7022.
- [9] H. Iatrou, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1998, 31, 6697.
- [10] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, 41, 525.
- [11] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press Ithaca, 1953.
- [12] D. J. Meier, *J. Polym. Sci. Part C*, 1969, 26, 81.
- [13] *Physik der Polymere*, 22. Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (Hrsg.), 1991.
- [14] H. G. Elias, *Makromoleküle Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6. Aufl., 2001, Wiley-VCH, S. 318.
- [15] R. Weidisch, M. Stamm, D. W. Schubert, M. Arnold, H. Budde, S. Höring, *Macromolecules*, 1999, 32, 3405.
- [16] T. P. Russell, T. E. Karis, Y. Gallot, A. M. Mayes, *Nature*, 1994, 368, 729.
- [17] T. E. Karis, T. P. Russell, Y. Gallot, A. M. Mayes, *Macromolecules*, 1995, 28, 1129.
- [18] A. K. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, *Macromolecules*, 1995, 28, 8796.
- [19] Y. Matshuhita, Block and graft copolymers, In: T. Araki, U. Tankong and M. Shibayama (Eds.), *Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials*, Marcel Dekker Inc., New York, 1998, Chapter 5, p. 121 ff.
- [20] E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 999.
- [21] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, 1976, 9, 879.
- [22] E. Helfand, Z. R. Wasserman, Microdomain structure and the interface in block copolymers. In: I. Goodman (Ed.), *Developments in block copolymers*, Vol. 1, Applied Science, London, 1982, p. 99.

- [23] H. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki, T. Hashimoto, *Macromolecules*, 1987, 20, 1651.
- [24] A. N. Semenov, *Sov. Phys. JETP*, 1985, 61, 733.
- [25] L. Leibler, *Macromolecules*, 1980, 13, 1602.
- [26] G. H. Fredrickson, E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 697.
- [27] S. A. Brazovskii, *Sov. Phys. JETP*, 1975, 41, 85.
- [28] F. S. Bates, J. H. Rosedale, G. H. Fredrickson, C. J. Glinka, *Physical Review Letters*, 1988, 61, 2229.
- [29] A. M. Mayes, M. Olvera de la Cruz, *J. Chem. Phys.*, 1989, 91, 7228.
- [30] A. V. Dobrynin, I. Y. Erukhimovich, *Macromolecules*, 1993, 26, 276.
- [31] G. H. Fredrickson, S. T. Milner, L. Leibner, *Macromolecules*, 1992, 25, 6341.
- [32] J. D. Vavasour, M. D. Whitmore, *Macromolecules*, 1993, 26, 7070.
- [33] M. W. Matsen, M. Schick, *Physical Review Letters*, 1994, 72, 2660.
- [34] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules*, 1996, 29, 1091.
- [35] G. Floudas, R. Ulrich, U. Wiesner, B. Chu, *Europhys. Lett.*, 2000, 50, 182.
- [36] B. D. Vogt, V. S. RamachandraRao, R. R. Gupta, K. A. Lavery, T. J. Francis, T. P. Russell, J. J. Watkins, *Macromolecules*, 2003, 36, 4029.
- [37] A.-V. G. Ruzette, A. M. Mayes, M. Pollard, T.P. Russell, B. Hammouda, *Macromolecules*, 2003, 36, 3351.
- [38] T. P. Russell, T. E. Karis, Y. Gallot, A. M. Mayes, *Nature*, 1994, 368, 729.
- [39] T. E. Karis, T. P. Russell, Y. Gallot, A. M. Mayes, *Macromolecules*, 1995, 28, 1129.
- [40] A.-V. G. Ruzette, P. Banerjee, A. M. Mayes, M. Pollard, T. P. Russell, R. Jerome, T. Slawecki, R. Hjelm, P. Thiyagarajan, *Macromolecules*, 1998, 31, 8509.
- [41] F. J. M. Schipper, G. Floudas, S. Pispas, N. Hadjichristidis, T. Pakula, *Macromolecules*, 2002, 35, 8860.
- [42] L. Li, Y. Serero, M. H. J. Koch, W. H. de Jeu, *Macromolecules*, 2003, 36, 529.
- [43] A. M. Mayes, M. Olvera de la Cruz, *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, 4670.
- [44] M. D. Gehlsen, K. Almdal, F. S. Bates, *Macromolecules*, 1992, 25, 939.
- [45] K. Mori, H. Tanaka, T. Hashimoto, *Macromolecules*, 1987, 20, 381.
- [46] M. W. Matsen, M. Schick, *Macromolecules*, 1994, 27, 187.
- [47] M. W. Matsen, R. B. Thompson, *J. Chem. Phys.*, 1999, 111, 7139.
- [48] G. Hadziioannou, A. Skoulios, *Macromolecules*, 1982, 15, 258.
- [49] T. Hashimoto, *Macromolecules*, 1982, 15, 1548.

- [50] K. Almdal, J. H. Rosedale, F. S. Bates, G. D. Wignall, G. H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65, 1112.
- [51] S.-M. Mai, W. Mingvanish, S. C. Turner, C. Chaibundit, J. P. A. Fairclough, F. Heatley, M. W. Matsen, A. J. Ryan, C. Booth, *Macromolecules*, 2000, 33, 5124.
- [52] M. W. Matsen, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 5539.
- [53] M. W. Hamersky, S. D. Smith, A. O. Gozen, R. J. Spontak, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 168306-1.
- [54] Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules*, 1992, 25, 5408.
- [55] Y. Mogi, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules*, 1992, 25, 5412.
- [56] C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules*, 1993, 26, 2171.
- [57] R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler, *Macromolecules*, 1995, 28, 3080.
- [58] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 1051.
- [59] H. Hückstädt, T. Goldacker, A. Göpfert, V. Abetz, *Macromolecules*, 2000, 33, 3757.
- [60] C. M. Hardy, F. S. Bates, M.-H. Kim, G. D. Wignall, *Macromolecules*, 2002, 35, 3189.
- [61] T. S. Bailey, H. D. Pham, F. S. Bates, *Macromolecules*, 2001, 34, 6994.
- [62] M. W. Matsen, M. Schick, *Macromolecules*, 1994, 27, 4014.
- [63] S. Milner, *Macromolecules*, 1994, 27, 2333.
- [64] C. Lee, S. P. Gido, M. Pitsikalis, J. W. Mays, N. Beck Tan, S. F. Trevino, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1997, 30, 3732.
- [65] C. Lee, S. P. Gido, Y. Poulos, N. Hadjichristidis, N. Beck Tan, S. F. Trevino, J. W. Mays, *J. Chem. Phys.*, 1997, 107, 6460.
- [66] S. P. Gido, Z. G. Wang, *Macromolecules*, 1997, 30, 6771.
- [67] C. Lee, S. P. Gido, Y. Poulos, N. Hadjichristidis, N. Beck Tan, S. F. Trevino, J. W. Mays, *Polymer*, 1998, 39, 4631.
- [68] M. Xenidou, F. L. Beyer, N. Hadjichristidis, S. P. Gido, N. Beck Tan, *Macromolecules*, 1998, 31, 7659.
- [69] F. L. Beyer, S. P. Gido, C. Buschl, H. Iatrou, D. Uhrig, J. W. Mays, M. Chang, B. A. Garetz, N. Balsara, N. Beck Tan, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 2000, 33, 2039.

- [70] Y. Zhu, R. Weidisch, S. P. Gido, G. Velis, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 2002, 35, 5903.
- [71] M. Olvera de la Cruz, I. C. Sanchez, *Macromolecules*, 1986, 19, 2501.
- [72] T. Hashimoto, H. Tanaka, H. Hasegawa, *Macromolecules*, 1990, 23, 4378.
- [73] H. Tanaka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Makromolecules*, 1991, 24, 240.
- [74] H. Tanaka, T. Hashimoto, *Macromolecules*, 1991, 24, 5398
- [75] K. I. Winey, E. L. Thomas, L.J. Fetters, *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, 9367.
- [76] K. I. Winey, E. L. Thomas, L.J. Fetters, *Macromolecules*, 1991, 24, 6182.
- [77] K. I. Winey, E. L. Thomas, L.J. Fetters, *Macromolecules*, 1992, 25, 2645.
- [78] B. Löwenhaupt, G. P. Hellmann, *Polymer*, 1991, 32, 1065
- [79] K.-J. Jeon, R.-J. Roe, *Macromolecules*, 1994, 27, 2439.
- [80] H. Hasegawa, T. Hashimoto, Self-assembly and morphology of block copolymer systems, In: *Comprehensive Polymer Science. Suppl. 2*, S. L. Aggarwal, S. Russo (Eds.), Pergamon, London, 1996, p. 497.
- [81] W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, 1998.
- [82] G. Hadziioannou, A. Skoulios, *Macromolecules*, 1982, 15, 267.
- [83] T. Hashimoto, K. Yamasaki, S. Koizumi, H. Hasegawa, *Macromolecules*, 1993, 26, 2895.
- [84] M. W. Matsen, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 3268.
- [85] T. Hashimoto, S. Koizumi, H. Hasegawa, *Macomolecules*, 1994, 27, 1562.
- [86] A.-C. Shi, J. Noolandi, *Macromolecules*, 1994, 27, 2936.
- [87] A. M. Mayes, T. P. Russell, V. R. Deline, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, *Macromolecules*, 1994, 27, 7447.
- [88] N. Koneripalli, R. Levicky, F. S. Bates, M. W. Matsen, S. K. Satija, J. Ankner, H. Kaiser, *Macromolecules*, 1998, 31, 3498.
- [89] A.-C. Shi, J. Noolandi, *Macromolecules*, 1995, 28, 3103.
- [90] R. J. Spontak, J. C. Fung, M. B. Braunfeld, J. W. Sedat, D. A. Agard, L. Kane, S. D. Smith, M. M. Satkowski, A. Ashraf, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, *Macromolecules*, 1996, 29, 4494.
- [91] L. Kane, M. M. Satkowski, S. D. Smith, R. J. Spontak, *Macromolecules*, 1996, 29, 8862.
- [92] S. Sakurai, H. Umeda, A. Yoshida, S. Nomura, *Macromolecules*, 1997, 30, 7614.
- [93] S. Sakurai, H. Irie, H. Umeda, S. Nomura, H. H. Lee, J. K. Kim, *Macromolecules*, 1998, 31, 336.

- [94] S. Sakurai, H. Umeda, C. Furukawa, H. Irie, S. Nomura, H. H. Lee, J. K. Kim, J. Chem. Phys., 1998, 108, 4333.
- [95] L. Kane, D. A. Norman, S. A. White, M. W. Matsen, M. M. Satkowski, S. D. Smith, R. J. Spontak, Macromol. Rapid. Commun., 2001, 22, 281.
- [96] G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, Thermoplastic Elastomers, Proc. International Rubber Conference 1967, MacLaren and Sons, London, 1968; J. Polym. Sci. Part C, 1969, 26, 37.
- [97] G. Holden, R. Milkovich (to Shell Oil Co.), U.S. Patent 3, 265, 765, filed Jan 1962 (1964).
- [98] R. P. Quirk, Research on Anionic Triblock Copolymers, In: G. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk (Eds.), Thermoplastic Elastomers, 3rd Ed., Hanser-Verlag, 2004, Chapter 4.
- [99] G. Holden, D. R. Hansen, Styrenic Thermoplastic Elastomers, In: G. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk (Eds.), Thermoplastic Elastomers, 3rd Ed., Hanser-Verlag, 2004, Chapter 3.
- [100] P. R. Lewis, C. Price, Polymer, 1972, 13, 20.
- [101] L. K. Bi, L. J. Fetters, Macromolecules, 1975, 8, 98.
- [102] G. Kim, M. Libera, Macromolecules, 1998, 31, 2569.
- [103] J. F. Beecher, L. Marker, R. D. Bradford, S. L. Aggarwal, J. Polym.Sci. Part C, 1969, 26, 117.
- [104] D. M. Brunwin, E. Fischer, J. F. Henderson, J. Polym. Sci. Part C, 1969, 26, 149.
- [105] S. Sakurai, J. Sakamoto, M. Shibayama, S. Nomura, Macromolecules, 1993, 26, 3351.
- [106] K. Knoll, N. Nießner, Macromol. Symp., 1998, 132, 231.
- [107] R. Adhikari, R. Godehardt, W. Lebek, R. Weidisch, G. H. Michler, K. Knoll, J. Macromol. Sci.-Phys., 2001, B40, 833.
- [108] T. A. Huy, L.H. Hai, R. Adhikari, R. Weidisch, G. H. Michler, K. Knoll, Polymer, 2003, 44, 1237.
- [109] R. Adhikari, T. H. Huy, M. Buschnakowski, G. H. Michler, K. Knoll, New J. Phys., 2004, 6, 1367.
- [110] R. Adhikari, G. H. Michler, Prog. Polym. Sci., 2004, 29, 949.
- [111] P. Hodrokoukes, G. Floudas, S. Pispas, N. Hadjichristidis, Macromolecules, 2001, 34, 650.

- [112] J. H. Laurer, S. D. Smith, J. Samseth, K. Mortensen, R. J. Spontak, *Macromolecules*, 1998, 31, 4975.
- [113] H. Feng, Z. Feng, H. Yuan, L. Shen, *Macromolecules*, 1994, 27, 7830.
- [114] H. Feng, Z. Feng, L. Shen, *Macromolecules*, 1994, 27, 7835.
- [115] R. Adhikari, G. H. Michler, S. Henning, R. Godehardt, T. A. Huy, S. Görlitz, K. Knoll, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 92, 1219.
- [116] I. Yamaoka, *Polymer*, 1996, 37, 5343.
- [117] H. H. Kausch, *Polymer Fracture*, Springer Verlag Berlin, 1978.
- [118] I. M. Ward, D. W. Hadley, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley and Sons, Chichester, 1993, Chapter 6, p. 91.
- [119] I. M. Ward, D. W. Hadley, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley and Sons, Chichester, 1993, Chapter 12, p. 246.
- [120] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Teubner Verlag, 2003, Wiesbaden, Kapitel 8.
- [121] M. Enßlen, G. Schulze, G. H. Michler, *Crazing in amorphen Polymeren – Entstehung und Wachstum fibrillärer Crazes in der Nähe der Glasübergangstemperatur*, In: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.), *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1998.
- [122] H. Hendus, K. H. Illers, E. Ropte, *Kolloid Z. Z. Polymere*, 1967, 110, 216.
- [123] G. Holden, N. R. Legge, *Styrenic Thermoplastic Elastomers*, In: G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, H. E. Schröder (Eds.), *Thermoplastic Elastomers*, 2nd Ed., Hanser-Verlag, 1996, Chapter3.
- [124] L. Qiao, C. Leibig, S. F. Hahn, K. I. Winey, *Ind. Eng. Res.*, 2006, 45, 5598.
- [125] G. Holden, N. R. Legge, *Thermoplastic Elastomers based on Polystyrene-Polydiene Block Copolymers*, In: N.R.Legge, G. Holden, H. E. Schröder (Eds.), *Thermoplastic Elastomers*,. Hanser Munich 1987. Chapter 3, p.47.
- [126] H. J. Elias, *Makromoleküle - Band 1: Grundlagen*, 5. Ausg., Hüthig&Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 1990, S. 962.
- [127] C. E. Schwier, A. S. Argon, R. E. Cohen, *Polymer*, 1985, 26, 1985.
- [128] B. Koltisko, A. Hiltner, E. Baer, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1986, 24, 2167.
- [129] R. P. Quirk, M. Morton, *Research on Anionic Triblock Copolymers*, In: G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, H. E. Schröder (Eds.), *Thermoplastic Elastomers*, 2nd Ed., Hanser-Verlag, 1996, Chapter4.
- [130] R. G. C. Arridge, M. J. Folkes, *Phys. Part D: Appl. Phys.*, 1972, 5, 311.

- [131] J. A. Odell, A. Keller, Polym. Eng. Sci., 1977, 17, 544.
- [132] S. G. Tarasov, D. Y. Tsvankin, Y. K. Godovsky, Polym. Sci. USSR, 1978, 20, 1728.
- [133] R. Seguela, J. Prud'homme, Macromolecules, 1988, 21, 635.
- [134] C. C. Honeker, E. L. Thomas, Chem. Mater., 1996, 8, 1702.
- [135] T. Pakula, K. Saijo, H. Kawai, T. Hashimoto, Macromolecules, 1985, 18, 1294.
- [136] J. Sakamoto, S. Sakurai, K. Doi, S. Nomura, Polymer, 1993, 34, 4837.
- [137] M. Fujimora, T. Hashimoto, H. Kawai, Rubber Chem. Technol., 1978, 51, 215.
- [138] B. J. Dair, C. C. Honeker, D. B. Alward, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, M. Capel, E. L. Thomas, Macromolecules, 1999, 32, 8145.
- [139] B. J. Dair, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, E. L. Thomas, J. Mater. Sci., 2000, 35, 5207.
- [140] Y. Cohen, R. J. Albalek, B. J. Dair, M. S. Capel, E. L. Thomas, Macromolecules, 2000, 33, 6502.
- [141] C. C. Honeker, E. L. Thomas, R. J. Albalek, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, M. C. Capel, Macromolecules, 2000, 33, 9395.
- [142] C. C. Honeker, E. L. Thomas, Macromolecules, 2000, 33, 9407.
- [143] T. A. Huy, R. Adhikari, G. H. Michler, Polymer, 2003, 44, 1247.
- [144] D. L. Polis, K. I. Winey, Macromolecules, 1996, 29, 8180.
- [145] D. L. Polis, K. I. Winey, Macromolecules, 1998, 31, 3617.
- [146] L. Qiao, K. I. Winey, Macromolecules, 2000, 33, 851.
- [147] R. Adhikari, G. H. Michler, T. A. Huy, E. Ivankova, R. Godehardt, W. Lebek, K. Knoll, Macrom. Chem. Phys., 2003, 204, 488.
- [148] R. Adhikari, G. H. Michler, W. Lebek, S. Görlitz, R. Weidisch, K. Knoll, J. Appl. Polym. Sci., 2002, 85, 701.
- [149] Y. Mori, L. S. Lim, F. S. Bates, Macromolecules, 2003, 36, 9879.
- [150] G. H. Michler, R. Adhikari, W. Lebek, S. Görlitz, R. Weidisch, K. Knoll, J. Appl. Polym. Sci., 2002, 85, 683.
- [151] I. Yamaoka, Polymer, 1998, 39, 1765.
- [152] R. Lach, R. Adhikari, R. Weidisch, T. A. Huy, G. H. Michler, W. Grellmann, K. Knoll, J. Mater. Sci., 2004, 39, 1.
- [153] R. Adhikari, G. H. Michler, K. Knoll, Macromol. Symp., 2003, 198, 117.
- [154] W. Grellmann, Neue Entwicklungen bei der bruchmechanischen Zähigkeitsbewertung von Kunststoffen und Verbunden, In: W. Grellmann, S. Seidler

- (Hrsg), Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1998.
- [155] A. A. Griffith, Phil. Trans. R. Soc., 1920, A221, 163.
 - [156] G. R. Irwin, J. Appl. Mech., 1957, 24, 361.
 - [157] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, Mechanisches Verhalten der Werkstoffe, Teubner Verlag, Wiesbaden, 2003, Kapitel 5.
 - [158] T.L. Anderson, Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications, CRC Press, 1991, Chapter 2.
 - [159] H. Blumenauer, G. Pusch, Technische Bruchmechanik, 3. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1993, Kapitel 3, S. 52ff.
 - [160] J. R. Rice, Trans. ASME, Ser. E, J. Appl. Mech., 1968, 35, 379.
 - [161] J. R. Rice In: Fracture, Vol. II, Academic Press New York, 1968.
 - [162] P. C. Paris u. a., Elastic Plastic Fracture, ASTM STP 668, 1977, p. 5.
 - [163] Y.-W. Mai, B. Cotterell, Int. J. Fract., 1986, 32, 105.
 - [164] K. B. Broberg, Int. J. Fract., 1968, 4, 11.
 - [165] B. Cotterell, J. K. Reddel, Int. J. Fract., 1977, 13, 267.
 - [166] Y.-W. Mai, B. Cotterell, J. Mater. Sci., 1980, 15, 2296.
 - [167] Y.-W. Mai, B. Cotterell, Int. J. Fract., 1984, 24, 229.
 - [168] J. Karger-Kocsis, J. Macromol. Sci.-Phys., 1999, B38, 635.
 - [169] D. E. Mouzakis, J. Karger-Kocsis, Polymer Bulletin, 1999, 42, 473.
 - [170] J. Karger-Kocsis, T. Czigany, Polym. Eng. Sci., 2000, 40, 1809.
 - [171] T. Barany, T. Czigany, J. Karger-Kocsis, Periodica Polytechnica Ser. Mech. Eng., 2003, 47, 91.
 - [172] T. Barany, E. Földes, T. Czigany, J. Karger-Kocsis, J. Appl. Polym. Sci., 2004, 91, 3462.
 - [173] H. Chen, J. Karger-Kocsis, J. Wu, Polymer, 2004, 45, 6375.
 - [174] H. S. Kim, J. Karger-Kocsis, Acta Mat., 2004, 52, 3123.
 - [175] P. Luna, C. Bernal, A. Cisilino, P. Frontini, B. Cotterell, Y.-W. Mai, Polymer, 2003, 44, 1145.
 - [176] S. Hashemi, J. Mater. Sci., 2003, 38, 3055.
 - [177] R. Lach, R. Weidisch, A. Janke, K. Knoll, Macromol. Rapid. Commun., 2004, 25, 2019.
 - [178] R. Lach, K. Schneider, R. Weidisch, K. Knoll, Eur. Polym. J., 2005, 41, 383.
 - [179] Y.-W. Mai, Advances in Engineering Plasticity and its Applications, 1993, p. 49.

- [180] J. Karger-Kocsis, T. Czigany, *Polymer*, 1996, 37, 2433.
- [181] Y.-W. Mai, P. Powell, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1991, 29, 785.
- [182] J. Wu, Y.-W. Mai, B. Cotterell, *J. Mater. Sci.*, 1993, 28, 3373.
- [183] Y. H. Chen, Y.-W. Mai, P. Tong, L. C. Zhang, Numerical Simulation of the Essential Work of Fracture Method, In: J. G. Williams, A. Pavan (Eds.), *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*,ESIS Publication 27, , Elsevier, Amsterdam 2000, p. 175 ff.
- [184] W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.), *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag München Wien, 2005, Kapitel 4.2.1.2, S. 95 ff.
- [185] T. A. Osswald, G. Menges, *Material Science of Polymers for Engineers*, 2nd Edition, Hanser Publishers Munich, 2003, Chapter 9.4, p. 393 ff.
- [186] F. Jörg, *Präparative und mikroskopische Verfahren in der Materialprüfung*, ecomed-Verlagsgesellschaft mbH, 1991, Kapitel 5, S. 235 ff.
- [187] H. Bethge, J. Heydenreich, *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1982.
- [188] M. Langela, Dissertation, Mainz 2001.
- [189] W. De Odorico, Dissertation, Frankfurt am Main, 2001.
- [190] ARAMIS v. 5.3.0 Benutzerinformation, GOM-Gesellschaft für optische Messung, 2004.
- [191] Standard Draft of ESIS TC4, A testing protocol for conducting J-crack growth resistance curve tests on plastics, ESIS TC4, 2000.
- [192] T. L. Anderson, *Fracture Mechanics - Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [193] M. Thunga, M. Abdel-Goad, U. Staudinger, B. K. Satapathy, R. Weidisch, A. Janke, K. Knoll, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2006, 44, 2776.
- [194] H.-G. Elias, *An Introduction to Polymer Science*, 1st Ed., VCH Publishers, Inc., New York, 1997.
- [195] J. M. G. Cowie, In: I. Goodman, (Ed.), *Developemts in Block Copolymers-I*, Applied Science Publishers, London, 1982, Chapter 1.
- [196] T. A. Huy, L. H. Hai, R. Adhikari, R. Weidisch, G. H Michler, K. Knoll, *Polymer*, 2003, 44, 1237.
- [197] G. H. Michler, *Kunststoffmikromechanik - Morphologie, Deformations-und Bruchmechanismen*, Carl Hanser-Verlag, München, 1992, Kapitel 6.4, S. 117.

- [198] Hasegawa H, Hashimoto T, Self assembly and morphology of block copolymer systems, In: S. L. Aggarwal and S. Russo (Eds.), *Comprehensive Polymer Science*, Suppl.2; Pergamon, London; 1996, p. 497.
- [199] R. Lach, R. Weidisch, K. Knoll, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2005, 43, 429.
- [200] B. K. Satapathy, U. Staudinger, R. Weidisch, R. Lach, A. Janke, K. Knoll, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2006, 27, 266.
- [201] F. Bühler, Dissertation, Freiburg, 1986
- [202] R. Weidisch, G. H. Michler, M. Arnold, H. Fischer, *J. Mater. Sci.*, 2000, 35, 1257.
- [203] R. Adhikari, R. Lach, W. Grellmann, R. Weidisch, G. H. Michler, K. Knoll, *Polymer*, 2002, 43, 1943.
- [204] M. Ganß, Studienarbeit, Jena, Dresden, 2006
- [205] U. Eisele, *Introduction to Polymer Physics*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1990, Chapter 6.2, p. 57.
- [206] R. Lach, persönliche Information.
- [207] P. Allan, R. G. C. Arridge, F. Ehtaiatkar, M. J. Folkes, *J. Phys. Part D: Appl. Phys.*, 1991, 24, 1381.
- [208] S. Yongqi, C. Corletto, W. L. Bradley, J. Tian, *Exp. Mech.*, 1996, 36, 193.
- [209] B. K. Satapathy, U. Staudinger, M. Thunga, R. Lach, R. Weidisch, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, 27, 1814.
- [210] D. Uhrig, J. W. Mays, *Macromolecules*, 2002, 35, 7182.
- [211] Y. Zhu, E. Burgaz, S. P. Gido, U. Staudinger, R. Weidisch, D. Uhrig, J. W. Mays, *Macromolecules*, 2006, 39, 4428.
- [212] R. Weidisch, S. P. Gido, D. Uhrig, J. W. Mays, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 2001, 34, 6333.
- [213] R. Weidisch, M. Stamm, G. H. Michler, H. Fischer, R. Jerome, *Macromolecules*, 1999, 32, 742.
- [214] R. Weidisch, G. H. Michler, M. Arnold, H. Fischer, *J. Mater. Sci.*, 2000, 35, 1257.
- [215] B. G. Sumpter, J. W. Mays, D. W. Noid, S. P. Gido, R. Weidisch, *Polym. News* 2004, 29, 302.
- [216] M. Klüppel, *Adv. Polym. Sci.*, 2003, 164, 1.
- [217] M. Klüppel, G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.*, 1995, 68, 623.
- [218] M. Klüppel, R. H. Schuster, G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.*, 1997, 70, 243.
- [219] M. Klüppel, G. Heinrich, *KGK* 58, 2005, 5, 217.
- [220] G. Heinrich, E. Straube, G. Helms, *Adv. Polym. Sci.*, 1988, 85, 33.

- [221] G. Heinrich, M. Kaliske, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, 1997, 7, 227.
- [222] M. Kaliske, G. Heinrich, *Rubber. Chem. Technol.*, 1999, 72, 602.
- [223] M. Klüppel, J. Meier, M. Ramspeck, *III Europ. Conf. Comp. Mech.*, C. A. Mota Soares et al. (Eds.), Lisbon, Portugal, 5-8 June 2006.
- [224] M. Klüppel, J. Meier, M. Dämgen, *Const. Mod. Rubber IV*, Austrell&Karl (Eds.), Taylor&Francis Group, London, 2005, p. 171.

Publikationen

A. Henning, K.-J. Eichhorn, U. Staudinger, K. Sahre, M. Rogalli, M. Stamm, A.-W. Neumann, K. Grundke: „**Contact Angle Hysteresis: Study by Dynamic Cycling Contact Angle Measurements and Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry on Polyimide**“, Langmuir 2004, 20, 6685.

D. Lehmann, B. Hupfer, U. Staudinger, L. Häußler, D. Jehnichen, A. Janke, K. Kunze, R. Franke, I. Haase: „**Reibungs- und Verschleißverhalten von chemisch gekoppelten PTFE-PA-6.6-Materialien**“, Materialwissenschaft u. Werkstofftechnik 2004, 35, 696.

U. Staudinger, R. Weidisch, Y. Zhu, S. P. Gido, D. Uhrig, J. W. Mays, H. Iatrou, N. Hadjichristidis: „**Mechanical Properties and Hysteresis Behaviour of Multigraft Copolymers**“, Macromol. Symp. 2006, 233, 42.

B. K. Satapathy, U. Staudinger, R. Weidisch, R. Lach, A. Janke, K. Knoll: „**Strain Field Analysis and Kinetics of Crack Propagation of Binary Triblock Copolymer Blends**“, Macromol. Rapid Commun. 2006, 27, 266-273.

Y. Zhu, S. P. Gido, U. Staudinger, R. Weidisch, D. Uhrig, J. W. Mays: „**Morphology and Tensile Properties of Multigraft Copolymers with Regularly Spaced Tri-, Tetra- and Hexa-functional Junction Points**“, Macromolecules, 2006, 39, 4428.

M. Thunga, U. Staudinger, B. K. Satapathy, R. Weidisch, M. Abdel-Goad, A. Janke, K. Knoll: „**Influence of Molecular Architecture of S-S/B-S Triblock Copolymers on Rheological Properties**“, J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys., 2006, 44, 2776.

B. K. Satapathy, U. Staudinger, M. Thunga, R. Lach, R. Weidisch:
„**Influence of Phase Miscibility on the Crack Propagation Kinetics of Nanostructured Binary S-(S/B)-S Triblock Copolymer Blends**“
Macromol. Rapid Commun., 2006, 27, 1814-1820.

Staudinger, U.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Janke, A.; Knoll, K.: **“Influence of Molecular Architecture on Morphology and Mechanical Properties of S-S/B-S Triblock Copolymers”**, Eur. Polym. J. (im Druck)

U. Staudinger, B. K. Satapathy, M. Thunga, R. Lach, R. Weidisch, K. Knoll: **“Influence of phase miscibility and Morphology on Crack Resistance Behaviour and Kinetics of Crack Propagation of Nanostructured Binary Styrene-(Styrene/Butadiene)-Styrene Triblock Copolymer Blends”**, Acta Mat. (eingereicht)

M. Thunga, B. K. Satapathy, U. Staudinger, R. Weidisch, M. Abdel-Goad, K. Knoll: **„Dynamic Mechanical and Rheological Properties of Binary S-(S/B)-S Triblock Copolymer Blends”**, Eur. Polym. J. (in Vorbereitung)

Danksagung

Für die wissenschaftliche Betreuung meiner Dissertationsarbeit möchte ich mich bei meinem Chef Herrn Prof. Weidisch auf das Herzlichste bedanken. Unzählige wertvolle Hinweise und Diskussionen haben mich nie vom Weg abkommen lassen. Es herrschte immer ein sehr angenehmes Arbeitsklima. Vielen Dank für die „Rückendeckung“ während der Endphase meiner Arbeit.

Herrn Prof. Heinrich vom IPF Dresden danke ich für die Übernahme der hochschulischen Betreuung und für alle lehrreichen Gespräche, besonders für die Einführung zum Flockulationsmodell.

Die zahl- und lehrreichen Diskussionen mit meinem geschätzten Kollegen Dr. Bhabani K. Satapathy sowie die außergewöhnlich gute Zusammenarbeit innerhalb der gesamten Dresdner und später Jenaer Arbeitsgruppe, wobei ich insbesondere Mahendra Thunga und Martin Ganß erwähnen möchte, haben entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Dazu gehörten auch die vielen wertvollen Hinweise von Herrn Dr. Lach von der Martin-Luther-Universität in Halle. Ich danke Euch und Ihnen allen!

Den Mitarbeitern Uta Reuter, Herrn Scheibner und Frau Kretzschmar vom mechanischen Labor im IPF Dresden möchte ich für die umfangreiche Unterstützung bei der Durchführung der Zugversuche danken. Herrn Dr. Schneider danke ich für die Einführung in die ARAMIS-Software sowie für die Hilfe und die Diskussionen zur Anwendung des EWF-Konzeptes und der Dehnungsfeldanalyse.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Janke und Frau Franke vom IPF Dresden für die Durchführung der zahlreichen TEM-Präparationen und –Messungen.

Für die Einführung und Hilfe am REM danke ich Frau Franke, Maria auf der Landwehr und Francis Costa vom IPF Dresden. Herrn Hempel von der FSU Jena danke ich für die REM-Aufnahmen des „Eilauftrages“ kurz vor Schluss.

Für die Synthese der Multipfropfcopolymere sowie für die Bereitstellung der TEM-Aufnahmen danke ich den Arbeitsgruppen von Prof. Uhrig/Prof. Mays aus dem Oak Ridge National Laboratory in Tennessee und von Prof. Gido aus der University of Massachusetts in Amherst.

Herrn Dr. Knoll von der BASF AG danke ich für die Synthese und Bereitstellung der zahlreichen Blockcopolymersysteme, sowie für TEM-Aufnahmen zu den LN3/LN4-Blends.

Herrn Prof. Stamm vom IPF Dresden danke ich für die Möglichkeit der SAXS-Messungen und für die Diskussionen.

Für die Einführung in die Röntgenkleinwinkelstreuung sowie die praktische Unterstützung bei der Messung und Auswertung möchte ich mich vor allem bei Torsten Hofmann sowie bei Herrn Dr. Jehnichen und Phylp Volodyn bedanken.

Herrn Dr. Klüppel und Frau Fritzsche aus dem DIK Hannover danke ich für die Anfitung der Hysteresedaten an das Flockulationsmodell.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich von Herzen für die moralische Unterstützung und die vielen guten Ratschläge, die sehr wichtig für die Bewältigung dieser Arbeit waren. Meinem lieben Bert danke ich besonders für seine unendliche Geduld und sein Verständnis.

Alle, die ich vergessen habe, mögen bitte nachsichtig sein – auch ihnen sei für jede Hilfe gedankt!

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Ulrike Staudinger
Anschrift: Paul-Gerhardt-Str. 28
01309 Dresden
Geburtsdatum: 22.01.1979
Geburtsort: Dresden
Familienstand: unverheiratet

Schulbildung:

1985-1991: 41. Polytechnische Oberschule in Dresden
1991-1997: St. Benno-Gymnasium in Dresden
Abschluss: Abitur

Berufsausbildung:

1997-2003: Studiengang Werkstoffwissenschaft an der Technischen Universität Dresden, Studienrichtung: Funktionswerkstoffe
Abschluss: Diplom-Ingenieur

2000: Studienarbeit im Fraunhofer IKTS Dresden zum Thema „SSiC-Schaumkeramik“

2001: Fachpraktikum im Forschungszentrum National Physical Laboratory (NPL) in Teddington, Großbritannien

2002: Großer Beleg im Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF) Dresden e.V. zum Thema „Kontaktwinkelhysterese an glatten Polymeroberflächen“

2003: Diplomarbeit im IPF Dresden und im Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik (ILK) der TU Dresden zum Thema: „Untersuchung des Reibungs- und Verschleißverhaltens von chemisch gekoppelten PTFE-PA-6.6-Materialien“

Berufliche Laufbahn

Nov.2003-Jan. 2006: wissenschaftliche Mitarbeiterin am IPF Dresden, Abteilung Mechanik und Fadenbildung; Beginn der vorliegenden Dissertation in der Arbeitsgruppe von Dr. Weidisch

seit Febr. 2006: wiss. Mitarbeiterin an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie (IMT) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Weidisch, Gastwissenschaftlerin am IPF Dresden